Série A, n° 2270
N° d'ordre :
3141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH HEUBEL

1re THÈSE. — PRÉCIPITATION PAR LA SOUDE DE QUELQUES CATIONS LOURDS. MODALITÉS. STADES. FILIATIONS. REMARQUES POUR UN ESSAI DE SYSTÉMATIQUE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Novembre 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
JOB.....
RIBAUD..... *Examinateurs*
CHRÉTIEN.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **HEUBEL.**
Prénoms : **Marie-Joseph.**

Date de la soutenance : 30 novembre 1948.
Numéro d'ordre : 3141.

HEUBEL (Marie-Joseph). — Précipitation par la soude de quelques cations lourds. Modalités. Stades. Filiations. Remarques pour un essai de systématique. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2270, N° 3141.

HEUBEL (Marie-Joseph). — Précipitation par la soude de quelques cations lourds. Modalités. Stades. Filiations. Remarques pour un essai de systématique. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2270, N° 3141.

HEUBEL (Marie-Joseph). — Précipitation par la soude de quelques cations lourds. Modalités. Stades. Filiations. Remarques pour un essai de systématique. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2270, N° 3141.

HEUBEL (Marie-Joseph). — Précipitation par la soude de quelques cations lourds. Modalités. Stades. Filiations. Remarques pour un essai de systématique. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Serie A, 2270, N° 3141.

Série A, n° 2270
N° d'ordre :
3141

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH **HEUBEL**

1re THÈSE. — PRÉCIPITATION PAR LA SOUDE DE QUELQUES CATIONS LOURDS. MODALITÉS. STADES. FILIATIONS. REMARQUES POUR UN ESSAI DE SYSTÉMATIQUE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Novembre 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
JOB.....
RIBAUD..... *Examinateurs.*
CHRÉTIEN.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C B.).
A. CHRÉTIEN.....		Chimie (P.C.B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.
JANET		Mathématiques générales.
PEIIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... .		Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B).
LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS....		Chimie-Physique.
THELLIER.....		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HÉRITIER.....		Génétique.
PONCIN		Mécanique des fluides.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A Madame Veuve René SCHAFFNER

Témoignage de reconnaissance.

A mon Ami Xavier HOSSENLOPP

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549220_0109

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du P. C. B. 2e Section, sous la direction de M. André Chrétien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Nous exprimons notre profonde gratitude à ce Maître dévoué, pour tout ce qu'il nous a enseigné durant de longues années, en particulier ce culte du travail, qu'il rayonne autour de lui par un exemple de tous les instants, et cette recherche constante de l'essentiel et de la simplicité, par l'élimination de tout détail inutile.

Nous le remercions de tout cœur pour les encouragements qu'il nous a prodigués, tout particulièrement aux jours les plus sombres de la guerre, et pour la confiance dont il nous a honoré en nous faisant nommer son Assistant.

Notre reconnaissance va aussi à toute l'équipe de chercheurs qu'il dirige, pour les sympathies que nous avons recueillies, et, en particulier à M. Alfred Erb, Assistant Technique, qui, par ses hautes qualités, son aide et ses encouragements a également aidé à mener ce travail à bonne fin.

Au début de notre travail, M. Roch, Assistant à la Faculté des Sciences, nous a fait bénéficier de son obligeance et de sa compétence technique. Nous lui exprimons toute notre gratitude.

Nous prions MM. les Membres de la Commission d'Examen d'agréer l'expression de nos très vifs remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du Jury de cette Thèse.

PRÉCIPITATION PAR LA SOUDE DE QUELQUES CATIONS LOURDS. MODALITÉS. STADES. FILIATIONS. REMARQUES POUR UN ESSAI DE SYSTÉMATIQUE

Par Joseph HEUBEL

INTRODUCTION

La précipitation des métaux lourds par les ions OH^- à partir de leurs solutions salines est un des nombreux problèmes de Chimie Minérale qui semblent résolus depuis longtemps, mais restent toujours très mal connus. La réaction est simple en principe : l'hydroxyde précipite. Tous les cours élémentaires de Chimie l'enseignent. Mais la réalité est souvent complexe : des composés intermédiaires entre le sel neutre et l'hydroxyde interviennent. Les traités de Chimie Minérale en font intervenir d'innombrables, presque tous incertains et discutés. Par exemple, neuf sulfates basiques de fer III sont signalés.

L'aspect du problème des sels basiques a beaucoup changé depuis une vingtaine d'années. Jusque-là ils n'ont guère été identifiés que par l'analyse directe des solides. En raison de leur nature plus ou moins voisine des colloïdes, une telle méthode est particulièrement défavorable pour distinguer un corps pur d'un mélange. De là l'incohérence et l'incertitude des résultats malgré la multiplicité des travaux. Cette remarque a déjà été faite par Binder (1) dont le travail, fait au Laboratoire de G. Urbain, sur la « Définition des sulfates basiques de cuivre » (1935) peut être considéré comme un essai remarquable d'application de méthodes physiques à l'investigation de ces solides : analyse indirecte par équilibre de solubilité, spectres de diffraction de rayons X, mesures de susceptibilité magnétique.

D'un autre côté Jolibois avait, dès 1919, révélé les perturbations qui accompagnent la précipitation si elle n'est pas effectuée dans des conditions constantes et indiqué un mode opératoire permettant de

s'en affranchir (29). Citons un travail récent fait d'après ces données : Jolibois et Nicol (2).

Entre temps l'étude des sels basiques a été abordée d'une manière toute différente : la précipitation d'un cation « lourd » est suivie par la variation d'un caractère physique de la solution-mère. Le premier travail de ce genre remonte à 1913 (Hildebrand (3)). Mais c'est seulement à partir de 1925 environ que les mesures physiques ont été spécialement utilisées dans ce domaine. Le travail de Britton (4) peut être considéré comme typique à cet égard (mesures de *p*H et calcul de produits de solubilité) encore que les sels basiques n'y soient considérés qu'accessoirement. L'application de la conductimétrie à ce problème a été inaugurée par Harned (6).

Dès lors toute une série de travaux s'est développée, surtout depuis quelques années. La plupart utilisent des mesures de *p*H et d'autres des mesures de conductibilité. Citons Mme Brouty (5), Carrière, Guiter et Portal (7), Mondain-Monval et Bloy (8), Olmer et Fouasson (9), Berton (10), Deschamps (11).

Enfin des études analytiques et critiques ont montré que les courbes traduisant la variation d'un caractère physique de la solution-mère doivent être interprétées avec prudence quant aux conclusions à en déduire pour fixer la composition des corps formés. C'est le cas tout spécialement pour le travail très récent de M. Quintin (12) et pour celui de Byé (13).

Le premier met en évidence l'insuffisance du *p*H pour une conclusion sûre et complète, et précise que le *p*H doit être accompagné de mesures d'activités pour chaque ion. Le second émet un avertissement plus général puisqu'il considère divers caractères physiques à variation pouvant être considérée comme linéaire avec les concentrations ioniques : indice de réfraction, densité, conductibilité...

Byé (13) montre qu'une cassure n'est pas nécessairement caractéristique d'un sel basique et qu'un sel basique peut passer inaperçu sur la courbe.

Le travail, plus récent encore de Geloso et Deschamps (14), consacré aux mesures de *p*H revient à confirmer le premier point souligné par Byé.

Une étude efficace sur la précipitation des cations par une base alcaline doit donc comporter une exploration à l'aide d'une méthode physique servant de guide et un recoupement.

La conductibilité nous a semblé une méthode de choix pour remplir le premier but. Son domaine d'utilisation est en effet très étendu et sa sensibilité reste grande quelles que soient les conditions du milieu, aussi bien aux grandes dilutions qu'aux fortes acidités ou basicités. Au contraire, le *p*H par exemple, peut être indifférent à certaines réactions, soit qu'il ne varie pas ou que sa valeur se situe aux extrémités de son échelle (Impossibilité de mettre en évidence le

sulfate tricuivrique par cette méthode (11)). De plus, une courbe conductimétrique est en général formée de tronçons pratiquement rectilignes et les points singuliers sont des cassures, nettes pour la plupart, au lieu de points d'inflexion.

Les recoupements sont variés de manière à utiliser le caractère le plus approprié pour confirmer ou infirmer les indications données par les mesures pilotes.

Une étude analogue, appliquée antérieurement à la précipitation de divers sels d'uranyle (*o*.phosphates, *o*.arséniates, phosphites, arsénites), s'est montrée d'un grand intérêt (15-16). Les conclusions nettes formulées alors ont renouvelé cette question et l'ont dégagée de ses erreurs. Elles nous ont incité à faire un travail dans le même esprit sur les sels basiques.

Au moment où nous l'avons abordé (1943) la connaissance des sels basiques n'avait pas sensiblement progressé. Le sujet, en raison de sa confusion, était tout indiqué pour un essai plus étendu de cette méthode.

Bientôt et successivement les diverses publications signalées précédemment nous ont montré que le sujet choisi était réellement intéressant. Nous n'avons pas eu à modifier notre programme, parce que notre but était à la fois différent et plus éloigné que celui qui était alors révélé.

Nous nous proposions, dans la mesure où notre méthode de travail se révélerait féconde, de saisir les modalités et les stades de la précipitation des divers cations par la soude, afin de rechercher si cette précipitation différenciait ou non ces cations.

De telles différenciations s'étant affirmées, nous avons été conduit à imaginer de nouveaux essais, variables d'ailleurs avec les cas, pour soumettre à une épreuve pertinente les conclusions pressenties. Les cations ont alors été choisis de manière à accentuer cette différenciation.

Nous avons fait un emploi systématique de la méthode mixte utilisant des mesures pilotes et des recoupements parce qu'elle nous a semblé être la seule permettant une étude d'ensemble avec des conclusions sûres.

Dans tout ce travail, les recoupements prennent souvent une importance dominante. L'analyse chimique des précipités n'est pas sans intérêt si elle porte sur des produits maintenus dans leur domaine de stabilité. Elle a été très utilisée pour les eaux-mères comme pour les précipités. Mais on a eu recours par ailleurs à divers phénomènes spécialement marquants pour la réaction considérée : mesures de *p*H, observations au microscope polarisant, indice de réfraction, densité, cryoscopie, solubilité, oxydation, déshydratation, effet thermique.

Deux recoupements particuliers nous ont été d'un recours très général :

— Inversion de l'ordre de mélange des deux solutions. Les deux

courbes conductimétriques : courbe directe (addition de la solution alcaline à la solution saline) et courbe inverse (addition de la solution saline à la solution alcaline) se complètent. Si leurs indications concordent, la probabilité est grande pour l'existence du composé en question. Sinon, la discordance peut révéler une instabilité ou même infirmer une conclusion hâtive.

— Dosage en retour du réactif précipitant (on opère en général par conductimétrie, ce qui facilite beaucoup le dosage). On n'est limité dans la généralisation de cette méthode que par la difficulté de trouver des réactifs précipitants appropriés à la méthode conductimétrique.

Cet artifice a des avantages multiples : rapidité de l'expérience par utilisation d'un excès de réactif, mise en évidence de tous les composés possibles sans limitation de la basicité, renseignements sur l'allure de l'évolution de la réaction jusqu'à son terme. Ce dernier point semble être original.

Ce travail n'a pas pu être étendu autant que nous le souhaitions. Désirant nous entourer de toutes les garanties requises il a fallu restreindre le nombre des cations considérés.

Tel qu'il est, il nous paraît présenter d'une manière nouvelle la question de la précipitation des cations par la soude, plus conforme à la réalité que celle admise et même enseignée jusqu'alors.

D'une manière générale et à moins d'indication contraire, toutes les expériences se font de la même manière. La solution (sel ou soude) mise dans le vase à réaction (10 ou 20 cm^3 respectivement) est additionnée de 190 cm^3 d'eau. La solution dans la cellule est donc 20 fois (sel) ou 10 fois (soude) plus diluée que la solution initiale dont la concentration est indiquée dans le texte. Technique et mode opératoire sont réunis dans le chapitre VII (p. 42).

CHAPITRE PREMIER

LE MAGNÉSIUM

Parmi tous les métaux que nous avons passés en revue, le magnésium donne les résultats les plus simples et les plus faciles à interpréter. Les solutions employées contiennent 1 ou 1/10 mol./g. de SO_4Mg par litre ; de même les solutions de soude sont à 1 ou 1/10 mol./g. NaOH par litre.

I) *Courbe directe.* — En ajoutant la soude au sulfate de magnésium, la courbe des résistances présente deux branches avec une cassure nette et fixe au point d'équivalence pour l'hydroxyde (fig. 1, courbe *d* point C). C'est pratiquement le seul cas où nous ayons observé une concordance aussi parfaite.

La première branche est pratiquement rectiligne, la deuxième présente une courbure dont la concavité est tournée vers les ordonnées croissantes. Cette courbure se manifeste dans tous les cas où la variation de R est grande. Elle est due surtout au fait que le réactif B ajouté à la solution A n'est pas infiniment concentré : $K = \frac{C_A}{C_B} \neq 0$ (Byé (23)).

Fig. 1.

Pour les solutions M/10 la cassure est un peu arrondie, probablement en raison de la solubilité non négligeable de l'hydroxyde. Mais les prolongements des parties rectilignes se coupent toujours au point théorique.

Aucun sel basique n'est mis en évidence, tant avec des solutions M qu'avec des solutions M/10. Les analyses des précipités concordent

avec ces résultats et indiquent que le produit obtenu est de la magnésie hydratée pure si l'on fait abstraction de traces de sulfate adsorbées. La formule qu'on en déduit répond à la composition $80Mg(OH)_2$ pour $1SO_4Mg$ environ en se limitant à 5 ou 6 lavages (20 cm^3 d'eau à chaque lavage pour un précipité contenant 1 g. de Mg exprimé en $P_2O_7Mg_2$) ce qui est très admissible puisque le précipité est colloïdal.

II) *Courbe inverse.* — En inversant l'ordre du mélange des réactifs la courbe obtenue a encore deux branches séparées par une cassure aiguë D (fig. 1, courbe *i*). Elle caractérise l'hydroxyde pur. Aucun sel basique n'est mis en évidence. En solution plus diluée et en présence de l'air atmosphérique, le point singulier est légèrement décalé vers la soude pure. Cette anomalie est due au CO_2. Dès qu'on l'élimine, le point singulier est à l'abscisse théorique.

Ainsi donc la variation de résistance au cours du mélange d'une solution de sulfate de magnésium et d'une solution de soude ne met en évidence que la formation de l'hydroxyde, quel que soit le mode opératoire, dans le domaine des concentrations considérées qui sont relativement faibles.

Ce résultat s'accorde avec les conclusions antérieures : les sulfates basiques de magnésium signalés n'apparaissent qu'en solution concentrée (300 g. SO_4Mg/litre au moins). Ils sont d'ailleurs peu nombreux. Les travaux les plus récents n'indiquent que SO_4Mg, $3MgO$, $11H_2O$ (L. Walter-Lévy (17)) et SO_4Mg, $5MgO$, $8H_2O$ (L. Walter-Lévy (18)).

CHAPITRE II

LE MANGANÈSE ET LE FER DIVALENTS

Le manganèse. — Toutes les opérations — précipitation, lavage, filtration et parfois séchage — se font dans un appareil permettant d'opérer en l'absence d'oxygène et de gaz carbonique. Il sera décrit dans le chapitre consacré à la technique opératoire. Les expériences ont porté sur des solutions 2M, M, M/10, M/20 et M/30.

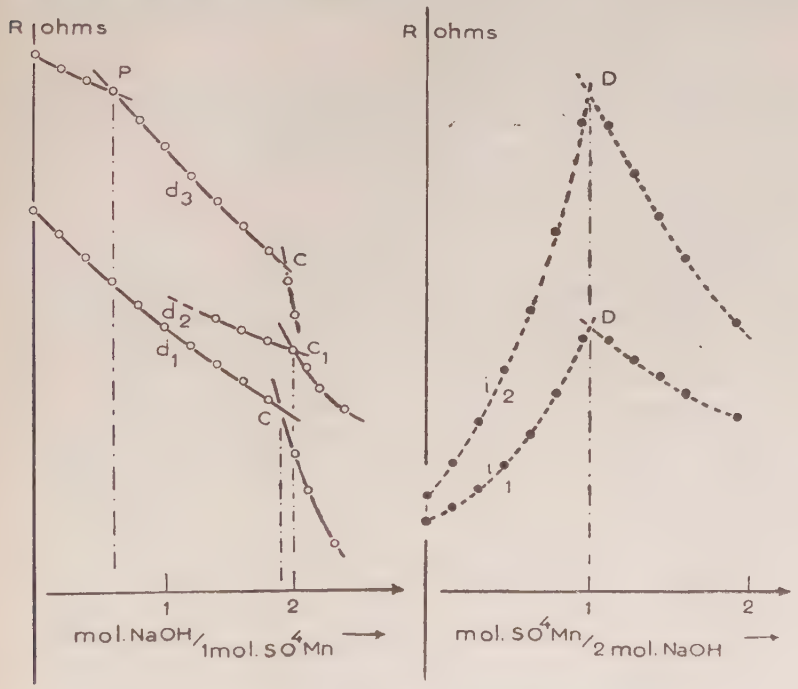

Fig. 2.

I) *Courbe directe.* — En ajoutant de la soude au sulfate manganeux on obtient pour toutes les dilutions une courbe à deux branches, séparées par une cassure franche C (fig. 2, courbe d_1). Elle est analogue à

celle obtenue pour le magnésium et C correspond à la fin de précipitation de l'hydroxyde, au moins grossièrement. En réalité ce point singulier est toujours situé avant l'équivalence pour l'hydroxyde (1,93 environ au lieu de 2). La quantité de soude consommée pour la précipitation est inférieure de 3 à 5 o/o à la quantité théorique. Geloso (19) signale aussi ce phénomène.

La dilution ne change pratiquement pas la position de C : l'abscisse de la cassure ne varie que de 1,90 à 1,93 si la concentration varie dans le rapport de 1 à 40, alors que l'élévation de température favorise le déplacement de la brisure vers le point théorique de l'hydroxyde. Ainsi à 100° et à toutes les dilutions envisagées, la cassure coïncide avec ce point (fig. 2, courbe d_2, point C_1).

En solution plus diluée (à partir de M/10) l'allure générale de la courbe reste la même, mais il apparaît une nouvelle brisure P — très obtuse celle-ci — entre les points d'abscisse 0,5 et 0,7, d'autant plus nette que le système est plus dilué (en solution trop diluée cependant des phénomènes parasites interviennent et les angles s'arrondissent) et moins oxydé (fig. 2, courbe d_3).

II) *Courbe inverse.* — En ajoutant le sulfate manganeux à la soude on obtient à toutes les dilutions une courbe à deux branches se coupant suivant un angle très aigu. Le point singulier est, comme dans le cas du magnésium, au point théorique hydroxyde (fig. 2, courbes i_1 et i_2, points D).

Le précipité obtenu est blanc pendant toute la précipitation. Si l'on veut le conserver tel, il est indispensable de le laver avec de l'eau bouillie, refroidie et maintenue constamment dans un courant d'azote ou d'hydrogène. L'opération est très délicate. Elle l'est moins si l'on opère à 100°. Cela semble indiquer que l'oxygène dissous a une action dominante. Le précipité a l'aspect d'un gel. Il ressemble beaucoup à l'alumine hydratée. Le dosage se fait après dissolution dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'acide chlorhydrique. Voici quelques résultats d'analyses. La première colonne indique le rapport mol. NaOH/1 mol. SO_4Mn existant dans la cellule après la dernière addition de soude.

$NaOH/SO_4Mn$ mol.	Traitements. Lavages	$Mn(OH)_2/SO_4Mn$ Analyse	$Mn(OH)_2/SO_4Mn$ Courbe	
2,2	Azote. Lavé avec peu d'eau	7	30	20°
2,2	Oxygène. Bien lavé	80	80	20°
2,2	Azote. Très bien lavé	$Mn(OH)_2$	30	20°
2,4	Azote, 100°. Bien lavé	120	120	
0,52	Azote. Très bien lavé	9		20°

La notation « très bien lavé » correspond à cinq lavages par 200 cm³ d'eau suivis de décantations et cinq lavages sur filtre par 10 cm³ d'eau avec essorage ; la notation « bien lavé » à deux lavages respectivement.

Le produit obtenu à 100° est de l'hydroxyde pur. A 20° on l'obtient beaucoup plus difficilement : il est nécessaire de le laver très abondamment et, si l'on recueille le produit au début de la précipitation (excès de SO_4Mn), il est pratiquement impossible d'en éliminer quantitativement le sulfate (dernière ligne du tableau).

En solution très concentrée (2 mol./litre) et à 100° il se forme, au début de la précipitation, un dépôt pulvérulent blanc rosé (il faut toujours un grand excès de sulfate manganeux). Ce précipité est dense, cristallin et se dépose facilement. Au microscope on distingue de petits prismes allongés, ayant parfois une section carrée, très bien formés et mesurant de 1/10 à 1/20 de millimètre suivant le côté. Ils donnent des teintes vives de polarisation. Le composé ainsi obtenu a pour formule $2SO_4Mn, Mn(OH)_2$. Sa formation correspond à la réaction :

$$3SO_4Mn + 2Na(OH) \rightarrow 2SO_4Mn, Mn(OH)_2 + SO_4Na_2.$$

Le point d'équivalence théorique serait 0,66. Une autre réaction accompagne celle-là :

$$2SO_4Mn, Mn(OH)_2 \rightleftarrows 2SO_4Mn + Mn(OH)_2.$$

Le composé basique est très instable à l'eau qui déplace l'équilibre vers la droite si la concentration en SO_4Mn n'est pas suffisante. Séché, il résiste bien à l'oxydation par l'air. Gorgeu a signalé ce composé en 1882 (20). Il l'obtenait « en versant une liqueur chaude contenant de 3 à 5 o/o de potasse dans une solution bouillante de sulfate manganeux à 20-25 o/o de ce sel cristallisé en excès ». En réalité on obtient les mêmes cristaux en mélangeant les réactifs à 20° et en chauffant ensuite ou en faisant bouillir de l'hydroxyde précipité à froid, dans une solution concentrée de sulfate manganeux. L'excès de sulfate est indispensable. Trois points se dégagent de ces constatations :

1) Il existe un sel basique, cristallisé, bien défini, de formule $2SO_4Mn, Mn(OH)_2$. Sec, il résiste indéfiniment à l'oxydation. L'eau le décompose en ses constituants — sulfate et hydroxyde. Il semble que cette décomposition soit équilibrée. L'équilibre est fonction de la température et de la dilution. Dans tous les cas il est défavorable au sel basique.

2) On ne peut obtenir l'hydroxyde pur que dans certaines conditions : soit en opérant à 100°, soit en ajoutant le sulfate manganeux à la soude (courbe inverse). Dans tous les autres cas, le précipité retient fortement des quantités non négligeables de SO_4Mn surtout quand la précipitation se fait dans un excès de ce sel. Ces quantités sont trop fortes pour provenir de l'adsorption (en opérant dans l'oxygène pur — valence de Mn plus élevée — l'adsorption est nulle, la cassure, pratiquement au point théorique).

3) En admettant que la brisure P corresponde à un composé défini, on déduit de l'abscisse de ce point la formule $2SO_4Mn, Mn(OH)_2$ pour

le sel ainsi formé. La faible anomalie, observée seulement dans des conditions bien déterminées, est un indice que la formation de ce sel hémibasique n'est certainement pas quantitative dans les conditions où nous opérons et que cet indice doit être interprété prudemment.

Les analyses effectuées et la position de la cassure C nous donnent à penser que la brisure P n'est pas fortuite et qu'elle se trouve à l'état latent sur toutes les courbes. Elle ne devient visible qu'à partir d'une certaine dilution pour deux raisons :

Tout d'abord les variations de R deviennent plus grandes entre deux mesures (10 ohms en solution M/10 contre 2 en solution 2 M). L'erreur relative diminue. D'autre part la conductibilité propre des précipités intervient dans une proportion non négligeable.

Nous avons mesuré la conductibilité propre de deux précipités, l'un obtenu en début d'expérience (*a*) (milieu riche en SO_4Mn), l'autre en fin de précipitation ou mieux en milieu alcalin (*b*) (hydroxyde).

La conductibilité absolue de *b* est facile à atteindre. Il suffit d'ajouter du sulfate manganeux à une solution de baryte et de déterminer la résistance maximum. En tenant compte de la conductibilité de l'eau et de celle du sulfate de baryum, on en déduit celle de *b*. Ce procédé a d'ailleurs été employé par Sackur et Fritzmann (21). La valeur moyenne de la conductibilité χ ainsi obtenue est de $5{,}6 \times 10^{-5}$ ohm^{-1} cm^{-1}. En admettant la dissociation totale en Mn^{++} et (OH^-) la solubilité prend la valeur $1{,}3 \times 10^{-4}$ mol. g./litre en bon accord avec les nombres de Britton ($4{,}5 \times 10^{-4}$) (4) et de Hertz (6×10^{-5}) (22) obtenus à partir de méthodes différentes. Elle est par contre cinq fois supérieure à celle trouvée par Sackur et Fritzmann qui inversaient l'ordre des réactifs par rapport à nos expériences et opéraient avec des solutions plus concentrées.

Pour *a* la mesure de la conductibilité est plus délicate. Nous n'avons pu en déterminer qu'une valeur approchée. Une solution de sulfate manganeux est additionnée de 1/4 d'équivalent de baryte environ (il en faudrait 1/3 d'équivalent ou 0,66 mol. pour atteindre le point singulier P) (fig. 2, courbe d_3). Puis on décante et lave plusieurs fois, de façon à éliminer la majorité du sulfate manganeux. On rajoute de l'eau et on agite jusqu'à fixité de la résistance. Les traces de sulfate manganeux restant en solution sont précipitées par la baryte. La résistance maximum observée permet de déduire la conductibilité d'une solution saturée en sulfate de baryum, en *a*, et contenant des traces de *b*. Nous trouvons pour χ une valeur voisine de $2{,}5 \times 10^{-5}$ ohm^{-1} cm^{-1}. Ce n'est qu'une approximation, puisque les deux formes se trouvent dissoutes. Si la forme *a* était de l'hydroxyde sa solubilité ne dépasserait pas $4{,}6 \times 10^{-5}$ mol. g./litre soit le 1/3 de celle de *b*. En réalité, elle doit être beaucoup moins soluble encore.

Nous admettons qu'il se forme en premier lieu un sel basique $2SO_4Mn, Mn(OH)_2$, instable à l'eau, en équilibre avec ses constituants. L'équilibre est très défavorable au sel basique. D'après les analyses et la position du point C (fig. 2, courbes d_1 et d_3) la proportion de sel basique est de 10 o/o au maximum. En général elle n'est guère que de 1 à 3 o/o. Le sel basique est très peu soluble; l'hydroxyde l'est nettement plus. Pour cette raison ce dernier se forme lentement par action de la soude : d'où la difficulté d'obtenir l'hydroxyde pur.

Dans ces conditions, il est difficile d'établir de façon indiscutable la formation de sel basique à 20°. En particulier on risque de commettre — sur la plupart des mesures relatives aux ions en solution — des erreurs expérimentales de même importance que l'écart produit sur une propriété déterminée par la formation partielle du composé défini.

Nous avons ainsi réalisé une série d'expériences — avec des solutions concentrées, en maintenant la concentration du métal et le volume constants. Les mesures portent sur les filtrats (indice de réfraction, densité, concentration de SO_4^{--} et Mn^{++}).

Les courbes représentant la variation de ces propriétés en fonction de la soude ajoutée sont pratiquement des droites. On ne distingue pas d'anomalie nette.

Un caractère se retrouve pourtant sur toutes : le point représentant la solution théorique finale (solution de sulfate de sodium pur au point d'équivalence pour l'hydroxyde) n'est pas aligné avec les autres points. C'est bien l'indice que le produit précipité n'est pas l'hydroxyde pur.

Pour compenser la difficulté d'obtenir un résultat indiscutable, nous avons multiplié les méthodes d'investigation pour mettre en évidence la formation partielle de sel basique à 20°. Les analyses confirment notre hypothèse, en ce sens que la quantité de sulfate contenue dans le précipité (formé dans un milieu riche en SO_4Mn) augmente lentement, plus la solution de départ est concentrée. Le rapport sulfate/hydroxyde ne dépasse cependant presque jamais 1/4 ce qui correspond à 10 o/o de sel basique formé dans les conditions les plus favorables. D'autre part l'hydroxyde qui précipite dans un excès d'alcali, comme celui qui est en équilibre avec le sel basique répond à la formule $Mn(OH)_2$. Des pyrolyses en atmosphère inerte nous ont montré que ce produit perd toujours 1 mol. d'eau au-dessus de 130° quel que soit son mode de formation.

La différence de solubilité ne peut donc pas provenir de là.

— Des courbes de pH tracées pour des expériences menées parallèlement à 20° et 100° (où la formation de sel basique est facilement suivie au microscope polarisant) donnent des tracés superposables avec un léger saut de pH entre les abscisses 0,5 et 0,8 (2/10 d'unité).

— Des mesures d'oxydation par l'air faites sur les précipités au sein de l'eau-mère semblent marquer une discontinuité entre ces points. Lorsque les précipités sont séchés, la différence devient très perceptible.

— L'étude de la décomposition à 20° du sel basique cristallisé par l'eau montre que la quantité non décomposée varie de 1 à 8 o/o (dosage) dans les conditions de concentration ordinairement utilisées.

— La cryoscopie dans l'urée montre que le produit recueilli au début de la précipitation en solution concentrée a un poids moléculaire plus élevé que celui précipité dans un milieu riche en ions OH^-. Alors que le poids moléculaire de ce dernier est voisin de 100 celui trouvé pour l'autre oscille autour de 160 ($Mn(OH)_2 = 89$; $2SO_4Mn$, $Mn(OH)_2 = 391$) indiquant une proportion de 8 o/o de sel basique dans le mélange.

— De nombreux autres indices (telles les observations au microscope, la facilité de dépôt des précipités..., etc.) marquent une convergence de faits sinon de preuves, qui étayent notre hypothèse.

En somme le manganèse marque la transition entre le magnésium et les autres métaux étudiés. Il donne un sel basique : $2SO_4Mn$, $Mn(OH)_2$ en équilibre avec ses constituants hydroxyde et sel neutre. L'équilibre est très défavorable au sel basique. Celui-ci est beaucoup moins soluble que l'hydroxyde. La soude le décompose donc lentement. En ajoutant la soude au sulfate manganeux à 20° on n'aboutit jamais à l'hydroxyde pur.

En milieu alcalin, le sel basique ne se forme pas, pas plus qu'à 100° pour des concentrations moyennes et faibles. Dans les deux cas on obtient l'hydroxyde pur.

A 100° et en présence de sulfate manganeux très concentré on peut faire cristalliser le sel basique et l'obtenir pur.

Le fer. — Les solutions utilisées sont exemptes de fer^{+++} (pas de réaction avec le sulfocyanure) et neutres à l'hélianthine. Leur préparation et leur conservation sont délicates et exigent de nombreuses précautions, bien que l'oxydation du cation Fe^{++} en *p*H non alcalin soit très lente (Chrétien et Rohmer) (24). Le dispositif utilisé est le même que pour le manganèse (p. 43 et 45).

La précipitation du fer^{++} se présente de façon analogue à celle du $manganèse^{++}$. Nos expériences utilisent des solutions 1,25 M, M/2, M/10 et M/20.

1) *Courbe directe. Addition de soude au sulfate ferreux.* — Elle présente à toutes les dilutions une cassure nette C à l'intersection de deux tronçons pratiquement superposables avec ceux obtenus pour le manganèse (fig. 3, courbe d_1). La cassure correspond encore à la fin de précipitation d'un corps très voisin de l'hydroxyde.

Le point singulier est, en réalité, placé avant l'équivalence pour l'hydroxyde et la quantité de soude utilisée est inférieure de 5 o/o environ à la quantité théorique.

L'influence de la dilution sur ce phénomène est ici négligeable : l'abscisse de la cassure se déplace entre 1,90 et 1,92 pour les cas extrêmes (1,25 M et M/20).

Le précipité correspondant contient toujours des quantités non négligeables de sulfate. Ainsi pour un mélange NaOH mol./1 mol. $SO_4Fe = 2{,}5$ le rapport $Fe(OH)_2/SO_4Fe$ mol. du précipité est 22 (20 d'après la courbe).

En solution plus diluée (à partir de M/10) l'allure générale de la courbe reste la même, mais il apparaît une nouvelle brisure (P) entre les abscisses 0,5 et 0,7 dans les mêmes conditions que pour le manganèse (fig. 3, courbe d_2) mais un peu moins accentuée.

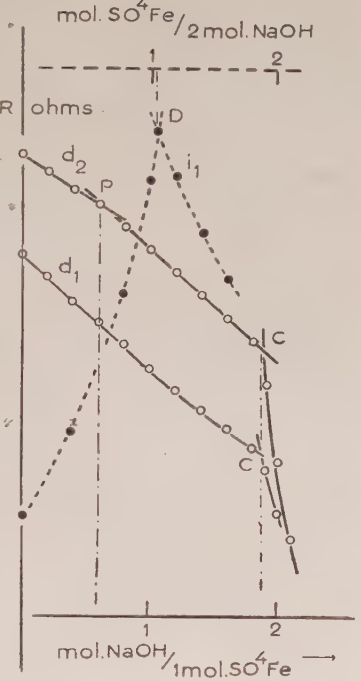

Fig. 3.

II) *Courbe inverse.* — En ajoutant le sulfate ferreux à la soude on obtient une courbe à deux branches se coupant suivant un angle aigu (fig. 3, courbe i_1). Le point singulier D est légèrement décalé par rapport à l'hydroxyde et correspond à un produit contenant un peu de sulfate.

Le précipité obtenu est parfois blanc, plus généralement bleu-vert clair. Il s'oxyde plus facilement encore que l'hydroxyde manganeux. Deux précipitations faites sous courant d'azote dans les mêmes conditions (expériences d'une heure) montrent que l'oxydation porte respectivement sur 1 o/o du fer et 0,5 o/o du manganèse. La différence semble être plus accentuée sur les produits séchés.

Par la suite, la coloration vire au vert et s'intensifie rapidement suivant les expériences.

Si la concentration est très forte et à 100°, on obtient d'abord un précipité bleu-vert foncé colloïdal qui devient de plus en plus clair pour atteindre presque le blanc. En même temps il devient pulvérulent et se dépose facilement. Un examen microscopique révèle des grains d'aspect cristallin dont on ne peut distinguer la forme précise.

En lumière polarisée la teinte est jaune assez vif, mais on arrive difficilement à avoir une extinction complète sur un individu, sauf s'il est très petit. C'est l'indice que l'on a affaire à des ensembles de microcristaux différemment orientés. Nous n'avons jamais obtenu de cristaux nets. L'analyse n'a pas davantage affirmé l'existence d'un composé défini, qui par analogie avec le manganèse aurait la formule $2SO_4Fe,Fe(OH)_2$. Voici quelques résultats. Les expériences sont faites avec des solutions 1,25 M non diluées et à 100°. Le rapport théorique $Fe(OH)_2/SO_4Fe$ pour le sel bàsique serait 0,5. La première colonne indique le rapport des réactifs après la dernière addition de soude.

$NaOH/SO_4Fe$ mol.	Traitements. Lavages	$Fe(OH)_2/SO_4Fe$
0,1	Filtré sans lavage	0,98
0,1	1 lavage 50 cm^3 eau 0°	1,33
0,1	3 » »	2,25

Il est permis de penser, cependant, qu'il existe en solution très concentrée, mais la solubilité du sulfate ferreux étant moindre que celle du sulfate manganeux il n'est pas possible d'atteindre une concentration suffisante (Signalons que l'hydroxyde ferreux, traité par une solution bouillante de SO_4Mn concentré, précipite le sel basique $2SO_4Mn$, $Mn(OH)_2$ cristallisé).

Trois points se dégagent de ces constatations :

1° Il existe probablement un composé $2SO_4Fe$, $Fe(OH)_2$. Nous ne l'avons pas obtenu pur.

2° Il est pratiquement impossible d'obtenir l'hydroxyde ferreux pur. Il retient toujours du sulfate.

3° En admettant que P corresponde à un composé défini, l'allure de la courbe indique que la formation de ce sel hémibasique n'est certainement pas quantitative.

Comme dans le cas précédent (manganèse, p. 10), nous avons pu montrer que les propriétés des précipités obtenus au début et en fin de précipitation sont différentes, en particulier les solubilités. Nous désignons ces produits respectivement par *a* et *b*. Pour *b*, la valeur moyenne de χ est $1{,}60 \times 10^{-5}$ ohm^{-1} cm^{-1} ce qui donne, en admettant la dissociation complète, une solubilité voisine de $3{,}7 \times 10^{-5}$ mol. g./litre. Cette valeur est en bon accord avec celles obtenues par la majorité des auteurs et qui sont comprises entre 1 et $7{,}5 \times 10^{-5}$. Pour *a* la détermination ne peut être qu'approchée, puisque les deux formes sont pratiquement dissoutes et que d'autres ions que Fe^{++} et OH^- entrent en jeu. La valeur trouvée est voisine du nombre indiqué par Russel et Davies $0{,}67 \times 10^{-5}$ (2). Les solubilités sont au moins dans un rapport de 1 à 5.

Comme pour le manganèse, et par analogie, nous admettons qu'il précipite un sel basique $2SO_4Fe$, $Fe(OH)_2$ en équilibre avec ses consti-

tuants ; hydroxyde et sel neutre. Cet équilibre est très défavorable au sel basique (inférieur à 10 o/o) et on n'arrive plus à l'obtenir pur en augmentant la concentration de SO_4Fe.

L'hydroxyde est nettement plus soluble. C'est ce qui explique la stabilité du produit basique vis-à-vis de la soude et la formation de traces de sel basique même en présence d'un excès d'alcali.

On remarquera que les valeurs des solubilités des précipités *a* et *b* sont près de 10 fois plus faibles que celles déterminées dans le cas du manganèse. Corrélativement l'influence des précipités sur la valeur des résistances du système devra être moins sensible. En effet la brisure P est bien moins nette que dans le cas du manganèse.

Préparation et conservation des solutions de sulfate ferreux. — Le sel R. P. cristallisé est pesé en quantité telle que le titre — une fois la solution préparée — soit légèrement inférieur à celui que l'on désire obtenir. Il est introduit dans une fiole remplie au préalable d'azote. On ajoute de l'eau distillée bouillie et refroidie dans un courant d'azote, puis de l'acide sulfurique de façon à amener le facteur SO_4 à 1 et un excès de fer pur (fil de clavecin Merck). On obture avec un bouchon à deux tubulures, dont l'une est assez longue et coudée deux fois à angle droit. On peut les boucher séparément. On laisse le mélange une nuit au bain-marie pour que l'acide réagisse quantitativement. Pour permettre à l'hydrogène de se dégager et éviter les rentrées d'air, on munit le flacon d'une soupape constituée par deux barboteurs montés en sens inverse l'un de l'autre, sur un tube en Y. Les deux sont remplis d'une solution alcaline de pyrogallol. La réaction terminée, on filtre la solution en aspirant par le tube coudé sur un creuset de verre fritté. Celui-ci est placé sur une fiole à succion. On y fait le vide après y avoir placé un tortillon de fer pur et un morceau de Pt recouvert de palladium divisé et chargé d'hydrogène (28). Dès que la filtration est terminée, on ferme le robinet en communication avec la trompe et on purge le flacon à l'azote. On répand alors sur la solution, sans couper l'azote, une couche d'huile de paraffine dégazée et on bouche. Le bouchon porte un tube plongeant muni d'un robinet et faisant siphon, ou une burette automatique. Le liquide est protégé de l'air par un piège à oxygène. L'oxydation est négligeable. Le titre de la solution ne varie pas. Elle ne donne aucune coloration avec le sulfocyanure et est neutre à l'hélianthine. On en fait la vérification à intervalles réguliers.

CHAPITRE III

LE NICKEL ET LE COBALT

Le nickel. — Nous utilisons le sulfate bivalent. Les courbes de conductimétrie présentent des caractères nouveaux par rapport à celles vues dans les chapitres précédents. En particulier l'abscisse des cassures varie notablement avec les conditions d'expérience. D'autre part l'hydroxyde passe inaperçu sur la courbe directe aussi bien que sur la courbe inverse.

Fig. 4.

Les solutions employées sont respectivement M, M/2 et M/10. Le dosage du nickel est fait par électrolyse.

I) *Courbe directe. Addition de soude au sulfate.* — Elle a deux branches qui déterminent une cassure nette (fig. 4, courbe d_1, point C). En solution M/2 ce point singulier s'observe entre les abscisses 1,55 et 2, se déplaçant vers 2 si la durée d'expérience varie de quelques minutes à plusieurs heures. Si l'on opère dans des conditions normales (addition de réactif en quelques minutes) les limites entre lesquelles se déplace la cassure sont beaucoup plus restreintes (1,55 et 1,63) et la formule du sel basique déterminée d'après la courbe est voisine de $4Ni(OH)_2$, SO_4Ni (les nombres trouvés varient entre 3,6 et 4,6 avec une prédominance de chiffres voisins de 4). Le sel basique précipite d'après la réaction :

$$5SO_4Ni + 8NaOH \rightarrow 4Ni(OH)_2, SO_4Ni + 4SO_4Na_2.$$

Ce précipité est vert. Il se décompose lentement dans l'eau en ses constituants : hydroxyde et sulfate. Pour s'en apercevoir, il suffit d'espacer les mesures pour la première branche. Si l'on note la résistance pour un point en fonction du temps, on constate qu'elle diminue, mettant en évidence l'enrichissement du système en ions, autrement dit la formation de sulfate de nickel aux dépens du sel basique. En même temps la quantité de soude nécessaire pour précipiter tout le métal augmente jusqu'à près de 2 mol. pour 1 mol. de sulfate de nickel (fig. 5, courbe d_2). Le point singulier ainsi obtenu caractérise un produit très voisin de l'hydroxyde. Le dosage des précipités confirme ces observations. Les formules qu'on peut en déduire dépendent surtout du lavage. Voici à titre d'exemple quelques-uns des résultats :

La première colonne indique le rapport des réactifs dans la cellule après la dernière addition de soude.

$NaOH/SO_4Ni$ mol.	Traitements. Lavages	$Ni(OH)_2/SO_4Ni$ (préc.)
1	1 filtration, 1 lavage	3,85
1	2 centrifugations, 1 lavage	4,16
1	1 centrifugation, agité 18 heures avec 50 cm³ SO_4Ni M/2, 6 lavages	5,44
1,5	1 centrifugation, agité 18 heures avec 400 cm³ d'eau, 4 lavages	7,74
1	1 filtration, agité 15 heures avec 1 000 cm³ d'eau	13,50

La soude décompose aussi le sel basique — plus lentement, semble-t-il, que l'eau — en formant l'hydroxyde :

$$4Ni(OH)_2, SO_4Ni + 2NaOH_2 \rightarrow 5Ni(OH)_2 + SO_4Na_2.$$

Il en résulte que le sulfate est difficile à éliminer, même dans un milieu riche en soude. Ainsi en ajoutant au sel basique formé la soude nécessaire pour le transformer quantitativement en hydroxyde, il en reste après 20 heures de contact un quart de la quantité mise en œuvre. La transformation totale ne s'observe guère qu'après 2 jours d'agitation avec un grand excès de soude (3 mol. NaOH pour $1SO_4Ni$) ou après un lavage très abondant.

La dilution déplace aussi la cassure vers l'hydroxyde, mais cette influence est peu sensible. Ainsi, pour des solutions M/10 et dans les conditions normales (en particulier quant à la durée de la précipitation) l'abscisse de la cassure varie entre 1,60 et 1,75 caractérisant un produit de formule voisine de $4{,}5Ni(OH)_2, SO_4Ni$. Mais les courbes gardent la même allure avec une cassure un peu plus arrondie.

II) *Courbe inverse. Addition de sulfate à la soude.* — Les courbes n'ont qu'une seule cassure — comme pour les métaux précédemment étudiés (chap. I et II) — située à l'intersection de deux branches à pente

relativement forte, l'une positive, l'autre négative (fig. 4, courbes i_1 et i_2). Ici encore le point singulier se déplace vers l'hydroxyde, quand la durée de l'expérience correspondant à la première branche augmente (courbe i_2). Cette particularité caractérise à la fois l'action de la soude et de l'eau, alors qu'en inversant les réactifs le même phénomène caractérise l'action de l'eau seule.

Le composé formé a une formule voisine de $5Ni(OH)_2$, SO_4Ni (courbe i_1). Le sel basique est le même que celui rencontré précédemment, mais dans un état de décomposition plus avancé, puisque le milieu est plus riche en ions OH^-. Il s'appauvrit de plus en plus en sulfate en prolongeant son contact avec l'eau ou la soude. Mais les dernières traces sont très difficiles à éliminer, même en présence d'un grand excès de soude. C'est là une différence très nette avec la plupart des métaux passés en revue au cours de ce travail. Il suffit, en général, de verser le sulfate dans la soude en excès pour obtenir un hydroxyde pur. La même opération avec le nickel ne donne qu'un produit intermédiaire entre le sel basique et l'hydroxyde. Voici à titre d'exemple, l'un des résultats analytiques obtenus :

Le mélange initial contient $NaOH/SO_4Ni$ mol. $= 2$. Il est agité pendant 24 heures à 20°, puis filtré et lavé sur filtre (8 fois). Le dosage correspond à la formule $21Ni(OH)_2$, SO_4Ni.

En solution plus diluée les phénomènes restent pratiquement les mêmes. Cependant le point singulier indique une formule de composition plus voisine encore de l'hydroxyde.

Le nickel se distingue de la plupart des métaux lourds usuels — cuivre notamment — par une pauvreté relative en sels basiques signalés. Ce fait est sans doute en relation avec la facilité de décomposition de ces sels par l'eau, que nous avons mis en évidence pour le sulfate tétrabasique.

Signalons que ce sel a été obtenu antérieurement par Gire (25).

En conclusion deux caractères particuliers distinguent le nickel dans le cadre de cette étude :

1° L'instabilité relative du sel tétrabasique dans l'eau. Ce caractère en fait un élément de transition entre ceux étudiés précédemment et les métaux qui vont suivre.

2° La difficulté d'obtenir l'hydroxyde pur, même en milieu très alcalin. Cette particularité se retrouvera pour le plomb.

A notre avis, elle n'a pas la même cause dans les deux cas.

Deux formes d'hydroxyde doivent intervenir dans le cas du nickel, l'une très soluble par rapport au sel basique (dans le rapport de 1 à 10 par exemple). Pour cette raison on ne peut pas l'atteindre à l'état pur, le sel basique précipitant avant lui. La première forme donne la seconde par vieillissement. Cette dernière s'obtient aussi par décomposition du sel basique.

Le fait bien connu que la solubilité de l'hydroxyde de nickel dimi-

nue par vieillissement étaye cette hypothèse. Nous avons nous-même pu vérifier que la conductibilité absolue d'une solution saturée d'hydroxyde diminue fortement avec le temps. La solubilité dans l'ammoniaque diminue de façon concomitante.

Le cobalt. — Nos expériences portent sur des solutions de sulfate bivalent M et M/10. Le dosage du métal est fait par électrolyse : Rohmer a précisé les conditions qui assurent de bons résultats (36).

I) *Courbe directe. Addition de soude au sulfate.* — Elle a deux branches déterminant une cassure nette C (fig. 5, courbe d_1). Son allure est comparable à celle des courbes vues antérieurement. La cassure est d'abscisse variable, mais semble rester entre des limites plus restreintes que celle relative au nickel (1,62 et 1,68). Le rapport hydroxyde/sel neutre ainsi déterminé oscille autour de 5 en prenant comme valeurs extrêmes 4,88 et 5,30.

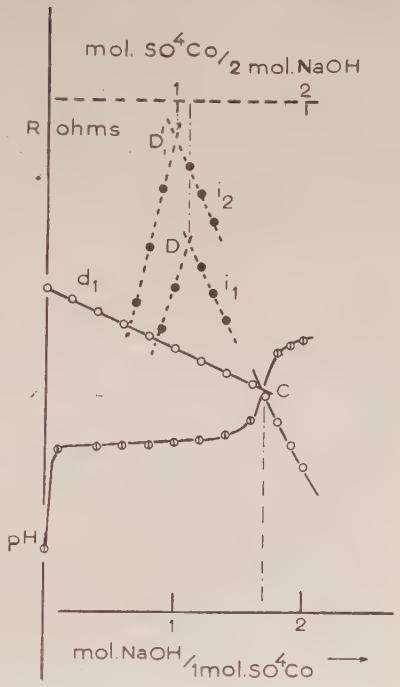

Fig. 5.

L'élévation de température et la dilution n'ont pas grande répercussion sur le phénomène. On trouve encore un rapport voisin de 5 d'après la courbe faite à 100°. Le résultat reste comparable si on fait varier la dilution dans le rapport de 1 à 100. Ainsi nous avons réalisé, *dans la cellule*, des concentrations variant entre M/2 et M/200 : on trouve 5,15 mol. $Co(OH)_2$ dans le premier cas, 5,45 dans le second, pour 1 mol. SO_4Co.

La première addition de soude donne un précipité violacé dont la couleur exacte est difficile à déterminer, en raison de la coloration propre du sulfate de cobalt. Ce précipité vire ensuite au bleu-vert. Filtré il donne une masse colloïdale dont la teinte varie du bleu-vert au vert puis au brun par oxydation à l'air.

Nous admettons la formation d'un sulfate pentabasique bleu-vert, insoluble et instable à l'eau :

$$6SO_4Co + 10NaOH \rightarrow 5Co(OH)_2, SO_4Co + 5SO_4Na_2$$
$$5Co(OH)_2, SO_4Co \rightleftarrows 5Co(OH)_2 + SO_4Co.$$

En présence d'un excès de soude le précipité devient rose. Il se transforme en hydroxyde :

$$5Co(OH)_2, SO_4Co + 2Na(OH) \rightarrow 6Co(OH)_2 + SO_4Na_2.$$

(La courbe *p*H de la figure 6 représente la variation du *p*H pendant la précipitation du sel pentabasique).

Les dosages sont en accord avec les résultats donnés par les courbes. Voici quelques nombres :

$NaOH/SO_4Co$ mol.	Traitement. Lavages	$Co(OH)_2/SO_4Co$
—	—	—
1,6	2 lavages 30 cm³ d'eau	3,96
0,7	4 » 20 » »	4,85
0,7	4 » 70 » »	5,0
1,6	6 » 70 » »	5,28
0,7	4 » 20 » »	
	+ 12 heures dans 300 cm³ eau	7,03

En construisant avec ces chiffres la courbe $Co(OH)_2/SO_4Co = f$(cm³ eau de lavage), on obtient un palier très étendu pour $Co(OH)_2/SO_4Co = 5$.

Nous avons préparé d'autre part le sel basique par la méthode de Jolibois (29) utilisée par Nicol (2), en mélangeant à débit égal deux solutions, l'une M/10 de SO_4Co, l'autre M/20 de Na(OH). Le produit filtré sur verre fritté et dosé *sans aucun lavage*, donne comme formule $3,25Co(OH)_2/SO_4Co$.

II) *Courbe inverse. Addition de sulfate à la soude.* — Cette courbe a deux branches comme pour le nickel. Son allure est la même. La cassure, très nette, a une abscisse variable entre le point d'équivalence pour l'hydroxyde et le point correspondant au sel pentabasique (fig. 5, courbes i_1 et i_2). Sa position dépend du temps que dure l'expérience correspondant à la première branche.

Le composé déterminé pour une précipitation normale (quelques minutes) aurait une formule voisine de $10Co(OH)_2$, SO_4Co. Il s'agit certainement d'un mélange. Si l'expérience est conduite plus lentement (arrêt de quelques minutes à chaque point) la cassure se place au point théorique pour l'hydroxyde (courbe i_2). C'est là une différence très nette avec le nickel. Rappelons que dans ce dernier cas, le précipité doit rester très longtemps en présence de soude pour aboutir à l'hydroxyde.

L'hydroxyde précipité ne semble plus réagir sur le sulfate simple ajouté en excès ; du moins le phénomène n'apparaît pas sur la courbe. Il est très probable, en raison de l'instabilité du sel basique, que l'on aboutit à un équilibre de celui-ci avec ses constituants, très défavorable au sel basique.

En résumé deux caractères ressortent de cette étude :

1° Le cobalt, comme le nickel, donne un sel basique instable à l'eau qui le décompose en ses constituants (stabilités voisines). C'est un sel penta au lieu de tétrabasique.

2° Le sulfate basique de cobalt résiste beaucoup moins à l'action de la soude que celui de nickel. Ce caractère résulte à notre avis de la solubilité plus faible de l'hydroxyde de cobalt.

CHAPITRE IV

LE CUIVRE ET LE ZINC

Le cuivre. — La bibliographie mentionne de très nombreux sels basiques. Les sulfates, en particulier, dépassent la douzaine; les formules varient entre SO_3, $2CuO$, nH_2O et SO_3, $10CuO$, nH_2O. Les travaux les plus récents n'en retiennent, cependant, que deux ou trois. Deschamps (11) confirme l'existence des composés SO_3, $3CuO$, nH_2O (qui se forme aux températures supérieures à 60°) et SO_3, $4CuO$, nH_2O. Carrière, Guiter et Portal (7) d'une part, Mondain-Monval et Bloy de l'autre (8) affirment l'existence du sel tribasique et du composé SO_3, $10CuO$ en se basant sur des mesures de *p*H. Le dernier sel est d'ailleurs contesté par Deschamps, bien qu'il utilise la même méthode. Mme Brouty considère le sel tribasique comme étant seul défini (5).

C'est assez dire combien la question reste incertaine. Nous l'avons étudiée et nos résultats sont relatés dans une note à l'Académie (30). Voici plus de détails sur ce travail :

Les dilutions considérées sont respectivement M/2, M/10, M/20 et M/30. Le cuivre est dosé par électrolyse, le sulfate gravimétriquement par le baryum.

1) *Courbe directe.* — L'addition de soude au sulfate cuivrique donne une courbe de résistances à deux branches, l'une rectiligne à faible pente négative ou positive suivant la dilution, l'autre à forte pente négative (fig. 6). La cassure C ainsi apparente correspond à 1,5 mol. Na(OH) pour 1 mol. de sulfate.

La résistance se stabilise presque instantanément pour toutes les additions de soude inférieures à cette valeur. Au delà elle tombe brutalement tout d'abord, se relève assez rapidement ensuite, puis plus lentement, pour atteindre enfin d'une manière presque linéaire l'équilibre.

Suivant la première branche, un précipité bleu clair se forme dès la première addition de soude (1/20 mol. pour 1 mol. SO_4Cu). Quand on a ajouté les 3/4 de la soude nécessaire à la formation de l'hydroxyde, tout le cuivre est précipité. La solution-mère s'en montre en effet exempte. La cassure marque la fin de la réaction :

$$4SO_4Cu + 6NaOH \rightarrow 3Cu(OH)_2, SO_4Cu + 3SO_4Na_2.$$

Au delà, la variation de la résistance manifeste une nouvelle réaction. Le précipité se transforme lentement par action de la soude en formant l'hydroxyde, non apparent, qui est caractérisé indirectement (neutralisation conductimétrique de la soude en excès après des temps variables). Voici une application typique de cette méthode :

Le sel basique est précipité par 1,5 mol. de soude (pour 1 mol. SO_4Cu). Puis on ajoute un excès de 1 mol. NaOH par rapport à cette

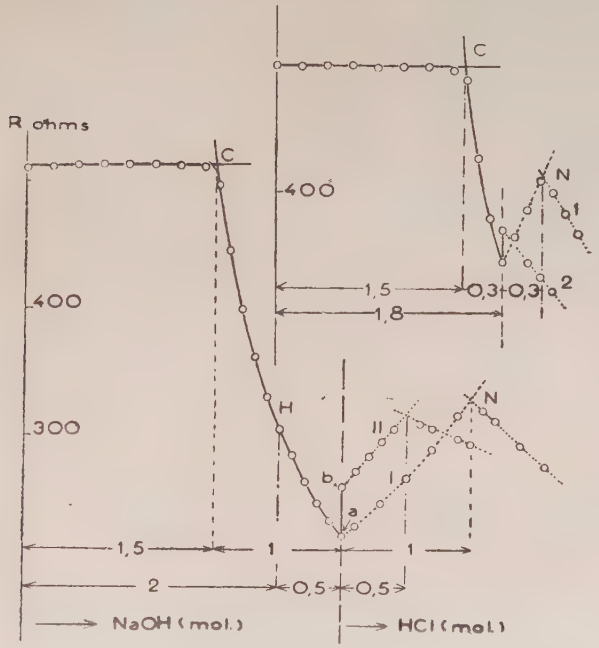

Fig. 6.

quantité. En introduisant un acide fort dans le système après un temps plus ou moins long, on obtient une courbe à deux branches déterminant une cassure N (figure 6, courbes I et II) qui correspond à la neutralisation de la soude en excès. Nous l'avons vérifié en comparant la pente du premier tronçon à une courbe de neutralisation de la soude à la même concentration, celle du deuxième à des courbes de dissolution du sel basique et de l'hydroxyde dans le même acide. La concordance est parfaite. La cassure N correspond donc bien à la neutralisation de la soude en excès. En retranchant la quantité de soude restant ainsi en excès de celle primitivement ajoutée, on caractérise une série de mélanges dont l'un des termes est le sel basique, l'autre l'hydroxyde. Ce dernier constitue la limite stable en présence d'un excès de soude. Lorsque l'excès est insuffisant pour

former l'hydroxyde, la première branche de la courbe de neutralisation conductimétrique disparaît après un certain temps (fig. 6, courbes 1 et 2).

Les principaux cas pouvant se présenter sont représentés sur la figure 6. Au temps zéro on retrouve toute la soude ajoutée au delà de 1,5 mol. (branches I et 1). A l'équilibre, il ne reste plus que celle qui a été ajoutée au delà de 2 mol. (branches II et 2). L'ordonnée *ab* représente l'augmentation de résistance qui accompagne la transformation totale du sel basique.

En portant en ordonnée les quantités d'alcali consommées pour transformer le sel tribasique, en abscisse le temps, on obtient prati-

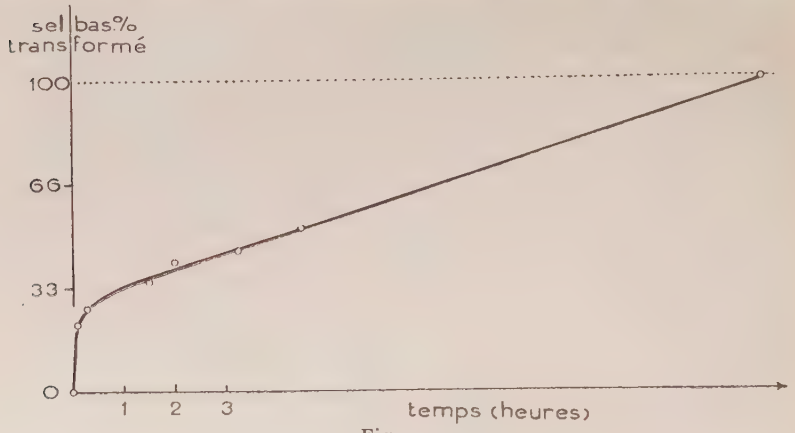

Fig. 7.

quement une droite sauf au voisinage de l'origine (fig. 7). La transformation du sel tribasique en hydroxyde est donc linéaire dans le temps à condition d'opérer avec une solution diluée de soude.

Les divers dosages effectués confirment exactement les résultats obtenus par les courbes. Tout au long de la première branche, c'est le sel tribasique qui se forme. Voici les résultats obtenus pour différents points. Dans la première colonne figure le rapport mol. NaOH/1 mol. SO_4Cu des mélanges ayant donné naissance au précipité :

$NaOH/SO_4Cu$ mol.	$Cu(OH)_2/SO_4Cu$
0,36	2,76
0,90	2,73
1,40	2,94
1,00	2,90

Il n'est pas surprenant de trouver un léger excès de sulfate pour tous les précipités obtenus en présence d'un grand excès de sulfate de cuivre. Cela est dû à l'adsorption.

Le sel tétracuivrique est relativement stable : une ébullition de quelques minutes dans l'eau pure ne l'altère pas sensiblement comme le montre la dernière ligne du tableau (le précipité a été lavé plusieurs fois à l'eau bouillante puis soumis à une ébullition de quelques minutes dans l'eau.)

Son évolution se manifeste dès qu'on a dépassé le point C sur la courbe. Une série d'analyses (tableau) a confirmé les résultats de la neutralisation conductimétrique. Comme un temps assez long est nécessaire (filtration, lavages) et que l'on est en solution plus concentrée, cette évolution n'est plus mise en évidence quantitativement (linéaire après une perturbation initiale). Le recoupement qualitatif est cependant excellent. La transformation du sel tribasique s'opère toujours, en présence de soude, très rapidement par rapport aux cas du chapitre III. A l'équilibre, on caractérise des mélanges de sel basique et d'hydroxyde dans le rapport correspondant au point de prélèvement. Il semble qu'à la longue, l'eau décompose légèrement le sel basique. Les dernières colonnes du tableau suivant le montrent.

NaOH/SO_4Cu mol.	SO_4Ba théorique du préc.	SO_4Ba trouvé				
		15 min.	30 min.	3 h.	5 h.	10 h.
1,6	0,2339		0,2375			
1,7	0,1750		0,1703			
1,8	0,1167	0,1197	0,1207	0,1139	0,1010	0,1007
1,9	0,0583	0,0672		0,0420		

Le terme de la transformation est l'hydroxyde. On y arrive presque instantanément par addition d'un grand excès de soude, après quelques heures seulement avec la quantité théorique de soude. Nous ne parlons du noircissement des précipités d'hydroxyde (phénomène très connu) que pour signaler qu'il s'accompagne d'une croissance brusque de la résistance, probablement due à la dilution du système par l'eau provenant de la déshydratation.

II) *Courbe inverse.* — En ajoutant le sulfate de cuivre à la solution alcaline, on observe des phénomènes analogues aux précédents, mais qui se succèdent dans un ordre inverse. La courbe correspondante (fig. 8) présente

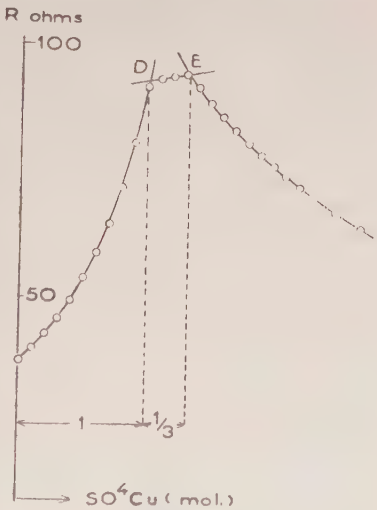

Fig. 8.

trois branches déterminant deux cassures nettes D et E. La première branche, à pente positive forte, correspond à la disparition d'ions OH^- et à leur remplacement par des ions SO_4^{--}. La deuxième est pratiquement horizontale (sa pente est légèrement positive pour des solutions diluées, où la solubilité propre du sel basique intervient). Aucun ion nouveau n'est introduit dans le système. La troisième a une pente négative : de nouveaux ions SO^{--} et Cu^{++} viennent enrichir la solution.

L'hydroxyde précipite d'abord, puis se transforme en sel basique par SO_4Cu en excès. Les phénomènes sont très nets et les cassures correspondent parfaitement aux composés signalés. L'analyse confirme ces résultats.

Les réactions se font dans l'ordre :

$$2NaOH + SO_4Cu \rightarrow Cu(OH)_2 + SO_4Na_2$$
$$3Cu(OH)_2 + SO_4Cu \rightarrow 3Cu(OH)_2, SO_4Cu.$$

Le sel basique se forme donc par précipitation directe et aussi à partir de l'hydroxyde. C'est un cas absolument net qui se retrouve pour le zinc.

L'action mutuelle du sulfate de cuivre et de la soude donne deux composés insolubles : le sulfate tribasique et l'hydroxyde. Les mesures de conductibilité absolue donnent à penser que l'hydroxyde est un peu plus soluble que le sel basique (χ hydrox. $= 10^{-5}$; χ s. b. $= 5 \times 10^{-6}$). Deux caractères distinguent le cuivre des métaux étudiés au chapitre III en l'opposant à eux.

1) La stabilité à l'eau du composé basique.

2) Sa facile décomposition quantitative par la soude.

Les deux corps signalés apparaissent successivement mais dans un ordre différent suivant l'ordre de mélange des réactifs. Le passage de l'un à l'autre est facile mais inégalement. L'hydroxyde se transforme plus vite en sel tribasique que l'inverse.

Le zinc. — Les sels basiques de zinc décrits jusqu'alors sont, eux aussi, extrêmement nombreux, les chlorures en particulier. Parmi les sulfates, les principaux (une dizaine) ont une formule comprise entre SO_3, $2ZnO$, nH_2O et SO_3, $8ZnO$, nH_2O. Récemment Carrière, Guiter et Portal (7) n'ont retenu (mesures de pH) que SO_3, $5ZnO$ et $Zn(OH)_2$ comme composés définis. Serge de Mende (31) admet, d'après la méthode mise au point par M. Quintin (12), que seul l'hydroxyde se forme par action de la soude sur le sel neutre. Antérieurement à ces publications, nous avions étudié la question. Nos résultats ont été publiés dans une note à l'Académie (32).

Ils sont analogues à ceux obtenus pour le cuivre. Les solutions employées sont respectivement M/2, M/10 et M/20. Le métal est dosé électrolytiquement (33).

I) *Courbe directe. Addition de soude au sulfate de zinc.* — La courbe a deux branches, l'une sensiblement rectiligne, à pente positive ou négative suivant la dilution, l'autre à forte pente négative (fig. 9).

Le précipité obtenu dès la première addition de soude est blanc gélatineux et reste ainsi. La cassure C est nette et marque la fin de la réaction :

$$5SO_4Zn + 8NaOH \rightarrow 4Zn(OH)_2, SO_4Zn + 4SO_4Na_2.$$

Tout le zinc est alors précipité sous forme de sel tétrabasique.

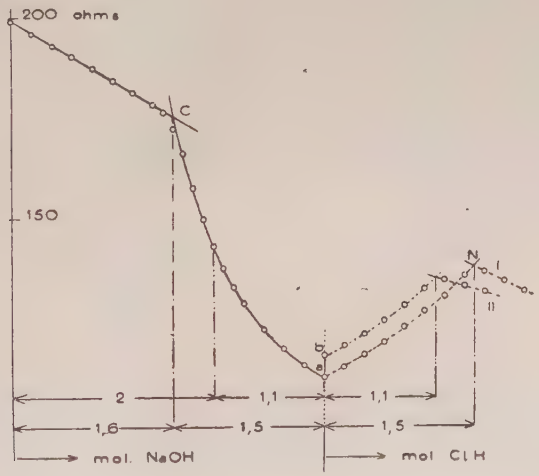

Fig. 9.

Celui-ci réagit avec la soude en formant l'hydroxyde :

$$4Zn(OH)_2, SO_4Zn + 2NaOH \rightarrow 5Zn(OH)_2 + SO_4Na_2.$$

Comme avec le cuivre la résistance se stabilise très vite le long de la première branche, indiquant une réaction complète et rapide. Pour les points correspondant à la deuxième branche, la résistance subit une chute brutale. Elle croît ensuite, assez rapidement d'abord, puis plus lentement pour se fixer finalement. Ici encore l'évolution du précipité est lente. Le terme en est l'hydroxyde (neutralisation conductimétrique de la soude en excès). Jamais nous n'avons identifié de zincate par cette méthode.

En réalité, la position de la cassure C caractérise un sel moins basique. Le rapport hydroxyde/sel neutre déterminé d'après l'abscisse de C varie entre 3,70 et 3,90 avec une prédominance de chiffres voisins de 3,90.

La transformation en milieu dilué du sel basique en hydroxyde par la soude, suit la même loi que pour le cuivre. Après l'addition de réactif, elle est rapide, puis se poursuit linéairement avec le temps. Elle n'est achevée qu'après une vingtaine d'heures pour une proportion de 2 mol. NaOH/1 mol. SO_4Zn et des solutions initiales M/10. La figure 9 représente deux courbes de neutralisation de la soude en excès, l'une au temps 0, l'autre après 20 heures. Elles caractérisent respectivement le sel tétrabasique et l'hydroxyde (courbes I et II).

Nous croyons que cette méthode d'investigation, employée dans de nombreux cas, est originale, tout au moins dans une étude comme celle-ci. Il est ainsi montré que l'absence d'indication par une courbe conductimétrique n'exclut pas la formation d'un composé défini.

En solution plus concentrée les phénomènes sont beaucoup plus rapides, comme pour le cuivre.

Les analyses confirment ces données : il y a toujours dans les précipités de sulfate basique un excès de sulfate et le rapport hydroxyde-sel neutre est toujours un peu inférieur à 4. Les résultats suivants le montrent :

$NaOH/SO_4Zn$ mol.	$Zn(OH)_2/SO_4Zn$
1	3,75
1	3,65
1,6	3,90

Le sel basique est stable en présence d'eau. Toutefois, à la longue celle-ci le décompose partiellement, en particulier lors du traitement avec de grandes quantités d'eau. Dans ces cas les formules trouvées sont légèrement excédentaires en hydroxyde ainsi que le révèle l'essai suivant :

Le sel basique est précipité en solution diluée, lavé cinq fois, filtré, et remis dans l'eau à 20° pendant 24 heures avec agitation. Puis il est soumis à une nouvelle filtration et à 15 lavages. Le dosage donne la formule $4{,}75Zn(OH)_2, SO_4Zn$.

Nous pensons que la stabilité est trop grande pour conclure comme Hayek (34), d'après des résultats de Feitknecht (35), que le sel basique de zinc a en réalité la formule $3Zn(OH)_2SO_4Zn$.

Le terme de la transformation est l'hydroxyde. On y arrive presque instantanément par addition d'un grand excès de soude, après un certain temps seulement avec la quantité théorique.

II) *Courbe inverse.* — En ajoutant le sulfate à la soude, la courbe est analogue à celle obtenue pour le cuivre (fig. 10). Trois branches déterminent deux cassures nettes : la première, d'abscisse 1 mol. SO_4Zn correspond à l'utilisation de toute la soude avec précipitation d'hydroxyde pur ; la seconde (abscisse 5/4 mol. SO_4Zn) marque la fin

de la réaction entre le sulfate de zinc et l'hydroxyde avec formation de sel tétrabasique suivant la réaction :

$$4Zn(OH)_2 + SO_4Zn \rightarrow 4Zn(OH)_2, SO_4Zn.$$

Les phénomènes sont encore très nets, bien que l'abscisse des deux cassures varie légèrement d'une expérience à l'autre. Le rapport hydroxyde/sel neutre oscille ainsi entre 3,7 et 4,2 pour la deuxième. D'autre part, la position du premier point singulier indique en général un corps un peu plus basique que l'hydroxyde (contenant jusqu'à 4 o/o de soude). C'est là l'indice d'une formation partielle de zincate en solution plutôt que celui d'une adsorption de soude. De plus, la résistance décroît souvent après la première cassure. Après un certain temps, elle croît à nouveau, puis se fixe rapidement. La combinaison du sulfate et de l'hydroxyde n'est donc pas instantanée. Cette anomalie ne se manifestait que très rarement pour le cuivre. La formation de sel basique à partir de ses constituants est donc plus lente ici.

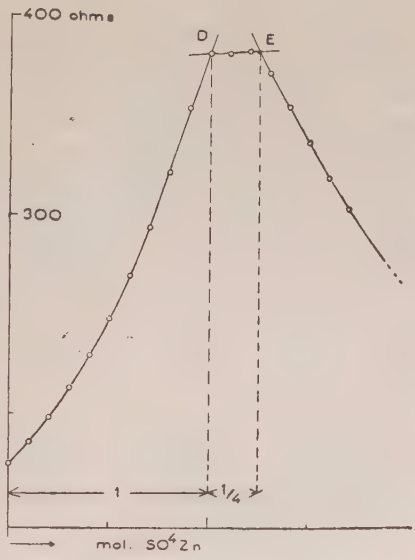

Fig. 10.

La détermination analytique de la réaction donne les mêmes résultats que pour l'addition de soude au sulfate.

Une analogie très nettement marquée est établie entre le cuivre et le zinc : formation de deux composés insolubles, stabilité du sel basique à l'eau, facile décomposition quantitative par la soude, passage aisé de l'un à l'autre.

La différence essentielle entre les deux est l'obtention de sel tribasique dans un cas (cuivre), de sel tétrabasique dans l'autre (zinc). Ce dernier apparaît d'ailleurs avec un peu moins de netteté que le premier.

Nous n'avons pas mis de zincate en évidence. Tout au plus peut-on le deviner dans certains cas.

CHAPITRE V

LE PLOMB

Nous employons le nitrate, sel soluble usuel.

Les réactions sont apparemment beaucoup plus compliquées que pour les métaux précédents. Les données bibliographiques, nombreuses et incohérentes, en sont un indice. Trois nitrates basiques reviennent le plus souvent. Le plus sûr est monobasique : $Pb(OH)_2$, $(NO_3)_2Pb$ (Pelouze (37), Ditte (38), Mailhe (44) entre autres). Il est facilement obtenu cristallisé. Les deux autres sont : $2PbO$, $(NO_3)_2Pb$, xH_2O (Löwe (40), Stromhölm (41), Vogel (42)) et $5PbO$, $(NO_3)_2Pb$, xH_2O (Ditte (38), Löwe (40), Athanasesco (43) et Stromhölm (41)). Une étude calorimétrique récente de Byé (13), confirme l'existence de ces trois composés. Par contre, Berton (10), faisant état d'une étude conductimétrique, affirme l'existence, en plus du sel monobasique des composés $Pb(OH)_2$, $3(NO_3)_2Pb$; $3Pb(OH)_2$, $(NO_3)_2Pb$ et $9Pb(OH_2)$, $(NO_3)_2Pb$.

Il semble que suivant les conditions — dilution et température notamment — la formation d'un sel basique soit favorisée au détriment d'un autre. Ces phénomènes sont connus, mais n'ont jamais été étudiés systématiquement à notre connaissance.

Le plomb nous donne ainsi un cas intéressant pour développer notre méthode d'étude et la soumettre à une épreuve plus délicate.

Les solutions de nitrate de plomb employées sont limpides et neutres à l'hélianthine. Les expériences utilisent les concentrations M, M/2, M/10 et M/20. Il est indispensable de préciser ici la dilution, puisque les phénomènes semblent varier avec elle. Rappelons à ce sujet que la solution mise dans le vase à réaction (10 ou 20 cm^3) est additionnée d'eau distillée pour étendre le volume à 200 cm^3.

Dans la suite, les sels basiques sont désignés par le rapport oxyde/sel neutre. Le sel $5PbO$, $(NO_3)_2Pb$ par exemple, est noté 5/1.

Signalons au préalable que deux réactions fondamentales réversibles dominent l'ensemble des phénomènes de précipitation de l'hydroxyde et des sels basiques de plomb :

(I) $6Pb(OH)_2 + 2NO_3Na \rightleftarrows 5PbO, (NO_3)_2Pb, 3/2H_2O + 2NaOH.$

et (II) $5PbO, (NO_3)_2Pb, 3/2H_2O + 2NO_3Na \rightleftarrows 2PbO, (NO_3)_2Pb, H_2O + 2NaOH$

Nous verrons plus loin comment nous les mettons en évidence.

I) *Courbe directe.* — Addition de soude au nitrate de plomb (20°). Solution à 1 mol. g./litre de nitrate.

Elle présente trois branches qui délimitent deux cassures nettes. La première a une pente positive assez forte, la deuxième une faible pente négative et la troisième une pente négative assez forte (fig. 11, courbe d_1).

Une anomalie (A) est décelée par la première branche qui distingue deux tronçons. Le premier a une pente positive très faible jusque vers l'abscisse 0,4. Il est parallèle au premier tronçon de la courbe obtenue à 30° — toutes les autres conditions étant égales — et qui caractérise le sel 5/1 seulement, courbe d_2. A l'abscisse 0,4, R croît brusquement (Point A). Pour chaque addition ultérieure de réactif, le nouveau point obtenu s'aligne avec le précédent sur une parallèle au premier tronçon. Ce n'est qu'après un temps d'arrêt que la résistance continue à croître, pour tendre lentement vers sa valeur stable (courbe en escalier). En joignant ces points d'équilibre on obtient un deuxième tronçon (A-C) à pente assez forte limité à l'abscisse 1 par la cassure C. Elle caractérise la fin de précipitation du sel 1/1.

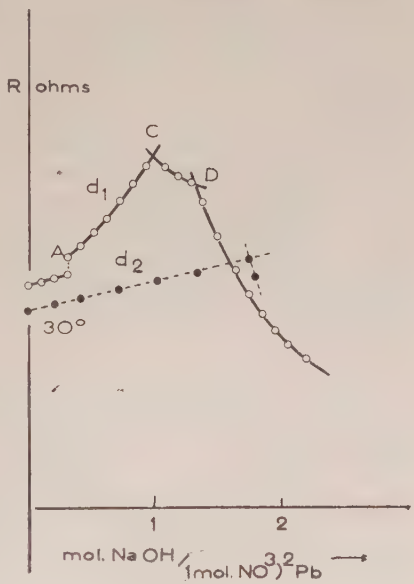

Fig. 11.

La première addition de soude donne un précipité blanc qui se redissout pour reprécipiter ensuite. Le nouveau dépôt semble moins dense et floconneux. Enfin, à partir du point A et en même temps que R croît, le précipité cristallise en fines paillettes brillantes. Mais à chaque nouvelle addition de soude le phénomène du début se renouvelle, en parfait accord avec les anomalies de la courbe.

Nous admettons — il ne nous a pas été possible de le vérifier, en raison de la rapidité des phénomènes — que le précipité initial est de l'hydroxyde $Pb(OH)_2$, puisque formé en un point où la concentration en soude est élevée. Il semble même s'y dissoudre momentanément. Mais il se forme en même temps du nitrate de sodium qui déplace l'équilibre vers le nitrate basique. Quand les corps réagis-

sants sont épars dans la masse du liquide, le sel 5/1 précipite. La faible pente du premier tronçon de courbe et son parallélisme avec la première branche de la courbe à 30° sont un argument en faveur de cette hypothèse; de même l'analyse des précipités obtenus par mélanges instantanés. Nous avons employé le mélangeur de Jolibois (29) et fait arriver avec le même débit deux solutions M, l'une de nitrate, l'autre de soude dans le dispositif. Dans une autre expérience la solution de nitrate de plomb, diluée 20 fois (conditions habituelles de dilution dans la cellule) arrive dans le mélangeur de façon que le rapport moléculaire $(NO_3)_2Pb/NaOH$ soit toujours un peu supérieur à 1 (Le dispositif ci-dessus a été légèrement modifié de façon à éviter toute remontée de liquide dans la branche où le débit est plus faible). Les précipités obtenus contiennent toujours un excès d'oxyde par rapport au composé 1/1.

Par la suite — nous l'avons vu — le précipité obtenu cristallise en petites paillettes brillantes et denses. Ce sont des losanges dont la grande diagonale est le double de la petite (en moyenne 1/20 et 1/40 de mm.). On les sèche à l'étuve à 80°. Le dosage porte sur le plomb et sur NO_3. L'eau s'obtient par différence. L'analyse donne PbO, $(NO_3)_2Pb$, H_2O.

En ajoutant de la soude au delà de 1 mol. pour 1 mol. $(NO_3)_2Pb$ la résistance, un instant stationnaire, décroît chaque fois jusqu'à un minimum, puis remonte et se fixe. En même temps le précipité devient plus compact et se dépose moins facilement.

La courbe des *p*H traduit les mêmes fluctuations à cet endroit. Le *p*H, un instant stationnaire, croît brusquement pour se fixer finalement à une valeur peu différente de la première.

La variation de la résistance fait penser à la formation d'hydroxyde, puis à une régression de la réaction par action du nitrate de sodium formé vers le sel 5/1 et enfin vers le sel 2/1. La deuxième cassure (D) caractérise ce dernier.

La détermination analytique est faite de deux manières : dosage de Pb et de NO_3, avec l'eau par différence, ou chauffage progressif du sel avec comme terme l'oxyde PbO et comme intermédiaire le sel anhydre. La première méthode donne des résultats variant entre $2{,}1PbO$, $(NO_3)_2Pb$, $1{,}5H_2O$ et $2{,}02PbO$, $(NO_3)_2Pb$, $1{,}07H_2O$. La deuxième donne $2PbO$, $(NO_3)_2Pb$, H_2O. En laissant reposer le produit dans son eau-mère, il finit par cristalliser en bâtonnets enchevêtrés (étoiles).

Par la suite l'addition de soude fait décroître rapidement R par introduction d'ions OH^- en excès. On obtient la troisième branche qui ne présente plus d'accident.

Nous avons ici une analogie avec les cas du cuivre, du zinc, du nickel et du cobalt. La transformation du sel 2/1 en un produit plus

basique est lente et le phénomène est encore accentué par la réversibilité de la réaction de précipitation.

Le composé 5/1 n'apparaît pas sur la courbe des résistances à 20°. Il semble cependant que la courbe des *p*H le mette en évidence.

D'après les résultats analytiques, qui manifestent souvent un défaut en PbO, il apparaît qu'on peut difficilement atteindre le terme 5/1 sans excès de soude. Voici des résultats :

Le mode d'obtention du précipité est indiqué, en particulier le rapport moléculaire soude/nitrate de plomb après la dernière addition d'alcali. L'eau est obtenue soit par différence (dosage), soit par décomposition thermique (pyrolyse).

$NaOH/(NO_3)_2Pb$ mol.	Remarques	Composition
1,6	Agité 4 heures	$4{,}55/1/2H_2O$ dosage
3,0	» 2 »	$4{,}30/1/xH_2O$ dosage
1,72	30°	$5/1/1{,}5H_2O$ pyrolyse
1,4	30°	$4{,}92/1/1{,}5H_2O$ dosage

La neutralisation conductimétrique de la soude en excès montre que le passage vers l'hydroxyde est très lent, même en présence d'un excès important de soude. Après 2 heures à 20° avec 3 mol. NaOH pour 1 mol. $(NO_3)_2Pb$ on retrouve 1,4 mol. NaOH d'excès, ce qui correspond à peu près au composé 5/1. C'est très logique si l'on admet la réversibilité de la réaction de formation de l'hydroxyde, dont nous donnerons la preuve plus loin.

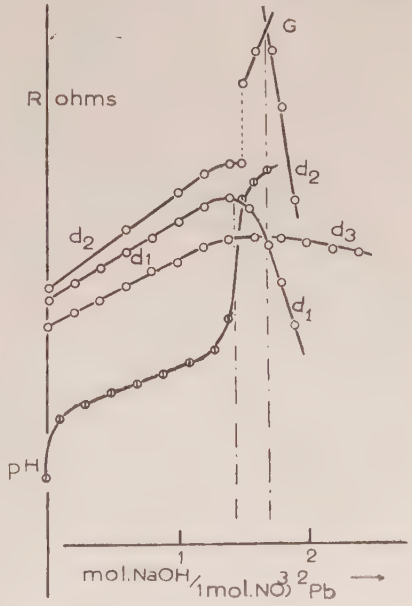

Fig. 12.

Avec des solutions M/10, les phénomènes sont simplifiés car le composé 1/1 n'apparaît plus. La courbe (fig. 12, courbe d_1) a deux branches séparées par un maximum arrondi entre les abscisses 1,3 et 1,7. La pente de la première branche est faible comme au début de l'expérience avec des solutions M. Elle indique la formation prépondérante sinon exclusive du composé 5/1. Nous l'avons vérifié par dosage conductimétrique du plomb restant en solution après

précipitation partielle. L'essai est réalisé simplement en arrêtant l'addition de soude quand le rapport moléculaire $NaOH/(NO_3)_2Pb$ est 1,3 par exemple (si le composé formé était le 2/1, il ne devrait plus y avoir de plomb en solution) puis en ajoutant du sulfate de soude titré. On obtient une courbe à deux branches : la cassure indique la fin de précipitation du sulfate de plomb. Pour 1 mol. de nitrate de plomb introduite on retrouve 0,15 mol. non précipitée. Le reste, soit 0,85 mol., a réagi avec 1,3 mol. de soude. Le précipité contient donc 3,5 mol. PbO pour 1 de $(NO_3)_2Pb$. Le corps formé est intermédiaire entre le 2/1 et le 5/1. C'est un argument en faveur de la réaction équilibrée (II).

Par une méthode analogue on montre qu'il n'y a jamais de soude en excès lorsque la quantité ajoutée est inférieure à 1,55 mol. La réaction est donc instantanée jusque-là. Cela ne s'explique que par une précipitation directe de 5/1 avec régression vers le 2/1 par la réaction équilibrée (II) car la transformation inverse est loin d'être instantanée.

Les courbes de *p*H (fig. 12, courbe *p*H) confirment les courbes de conductibilité. Elles présentent un palier légèrement incliné, étendu de *p*H 6,5 à *p*H 7,5 et une inflexion pour l'abscisse 1,45-1,50.

D'autre part, en neutralisant la soude en excès par un acide, on obtient une courbe de *p*H symétrique à la différence près que l'inflexion s'est légèrement déplacée (1,65 au lieu de 1,50). La soude en excès a déplacé l'équilibre dans le sens de la formation complète du 5/1. Toutes nos expériences portent à admettre que le composé 5/1 marque une étape et que la formation d'hydroxyde n'est possible qu'avec un grand excès de soude et après un temps assez long.

Dans beaucoup d'expériences R croît brusquement vers l'abscisse 1,6 (le *p*H est alors voisin de 11) et atteint lentement une nouvelle valeur d'équilibre très différente de la première (fig. 12, courbe d_2). En même temps le précipité cristallise en tablettes très bien formées, carrées, rectangulaires ou triangulaires. On peut provoquer le même phénomène dès l'addition de 1,4 mol. de soude par un germe cristallin. En reliant les points obtenus on a une courbe présentant une cassure aiguë à l'abscisse 1,66. Elle correspond au rapport $5PbO, (NO_3)_2Pb$. L'analyse confirme ce résultat indiquant comme formule $5PbO, (NO_3)_2Pb, H_2O$.

Ce monohydrate, contrairement à 5/1, $1{,}5H_2O$ est nettement plus stable à la soude et à l'acide nitrique. Laissé 2 heures en présence de 0,5 mol. de soude (rapportée à 1 atome de plomb) il reste inaltéré malgré une vive agitation. Le même produit peut être obtenu à 100° avec des solutions M. Il ne semble pas entrer en réaction équilibrée avec le nitrate de sodium.

Il est probable, — l'analyse ne peut pas suffisamment le préciser — que le sel 5/1, $1{,}5H_2O$ est en réalité un composé de formule 5PbO,

$(NO_3)_2Pb$; $1{,}66H_2O$ ou encore $(5/3(3PbO, H_2O), (NO_3)_2Pb)$ ce qui rapprocherait sa constitution et celle de l'hydroxyde bien connu $3PbO, H_2O$.

Les courbes obtenues avec des solutions M/2 sont semblables à celles obtenues avec des solutions M/10.

Si notre hypothèse concernant l'équilibre de l'hydroxyde de plomb, du composé 5/1, $5/3H_2O$ et du nitrate de sodium avec la soude et le 2/1 est exacte (réactions I et II), on doit pouvoir les déplacer vers le sel 2/1 avec formation de soude. Il doit suffire alors d'ajouter du nitrate de sodium à l'hydroxyde par exemple. Deux séries d'expériences précisent ce point :

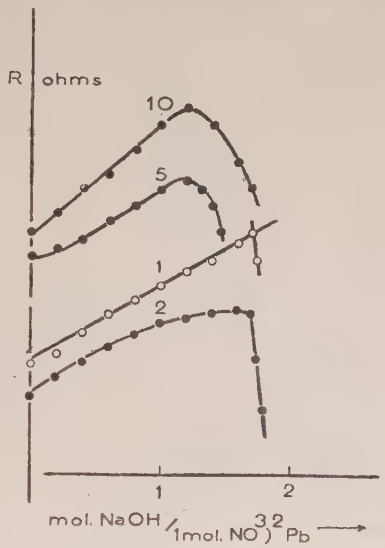

Fig. 13.

1° En solution M, le composé 5/1 peut précipiter directement à condition de travailler à 30° pour éviter la formation intermédiaire de 1/1 et de 2/1 (p. 31). Si donc un équilibre existe entre le sel 5/1 et le sel 2/1, une addition de nitrate de sodium au système doit déplacer la cassure vers la gauche. Nous avons ajouté à la solution primitive de nitrate de plomb des quantités croissantes de nitrate de sodium, de façon que la concentration de ce sel en fin d'expérience égale respectivement 2, 5 et 10 fois la quantité théoriquement formée (fig. 13). Dans le premier cas l'abscisse de la cassure reste inchangée bien qu'une incurvation sensible se produise sur la première branche dès l'abscisse 1,2, dessinant encore une brisure très aiguë (courbe 2). Ce maximum est plus arrondi dans le deuxième cas et la cassure disparaît (courbe 5). Le point de tangence avec la parallèle à l'axe des x a une abscisse voisine de 1,3. Dans le troisième cas, le maximum est encore un peu plus arrondi (Point de tangence d'abscisse 1,25) (courbe 10). La courbe 1 est la courbe normale. Il est remarquable que la première partie de ces courbes est une droite jusqu'à l'abscisse 1,2 (de même en solution M/10). L'équilibre n'est pas déplacé en deçà du composé 2/1. Il y a « arrêt » du déplacement de l'équilibre. Même en solution M/20, on n'arrive pas à franchir cette limite.

D'autre part, en opérant avec des solutions M/10 et avec du nitrate de sodium en excès (les opérations sont délicates en raison de la faible

variation de R) on obtient un maximum très étalé (fig. 12, courbe d_3) et la neutralisation conductimétrique de l'alcali excédentaire indique que 1,2 mol. de soude seulement ont réagi. Il s'est formé le sel bibasique.

2° De l'hydroxyde préparé à partir d'une solution saturée de $Pb(OH)_2$ dans la potasse, suivant les indications de Ditte (45) et agité quelques heures avec de l'eau à l'abri de l'air (Alternagit de Jouan) donne une coloration très faible avec la phtaléine. Si l'on refait l'opération avec une solution de nitrate de sodium, la solution filtrée colore très nettement la phtaléine et l'on y trouve de la soude libre (3,2 cm³ soude normale pour 3-4 g. de PbO avec 15 g. NO_3Na dans 300 cm³ d'eau). Nous avons répété trois fois le traitement au nitrate de sodium et trouvé successivement 3,2 puis 1,2 et enfin 0,2 cm³ NaOH N. Le résidu solide est lavé et dosé. Il correspond alors à la formule $6,5PbO, (NO_3)_2P$. Dans la solution filtrée contenant la soude, il ne reste que des traces de plomb.

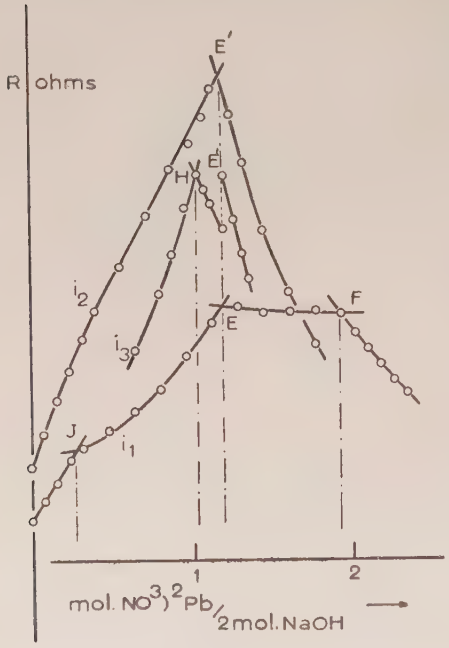

Fig. 14.

La même expérience, faite avec de l'hydroxyde blanc précipité directement, donne des résultats encore plus nets. Avec le sel pentabasique un tel essai est plus délicat. L'alcalinité dosée après un traitement comme celui exposé ci-dessus n'est que de 0,2 cm³ N/10. Elle pourrait provenir de faibles quantités de sel 5/1 dissoutes. Cependant une suspension de 5/1 dans l'eau fait virer très légèrement la phtaléine. En y ajoutant du nitrate de sodium, la coloration s'accentue. D'autre part un mélange de 5/1 et d'une solution de nitrate de sodium montre une résistance croissante dès les premières additions d'acide nitrique, indiquant la neutralisation d'une base forte.

II) *Courbe inverse. Addition du nitrate de plomb à la soude.* — La courbe a trois branches avec deux cassures nettes E, F (solutions M) (fig. 14, courbe i_1). L'une correspond au sel $5PbO, (NO_3)_2Pb$,

l'autre sensiblement au composé monobasique. La courbe des *p*H donne des indications analogues. Elle présente une seule inflexion nette correspondant au sel pentabasique. La deuxième n'est plus décelable, le palier du 1/1 étant vers 6 et le *p*H du sel neutre voisin de 5. Le 2/1 n'apparaît pas si ce n'est par le fait que la deuxième cassure de la courbe conductimétrique est légèrement décalée et indique en réalité la composition 1,1PbO, $(NO_3)_2Pb$. Les dosages concordent avec les résultats donnés par les courbes. Voici quelques nombres obtenus. La première colonne indique le rapport des réactifs après la dernière addition de $(NO_3)_2Pb$.

$NaOH/(NO_3)_2Pb$ mol.	Formules
0,835	1,03PbO, $(NO_3)_2Pb$, H_2O dosage
1,66	5,25PbO, $(NO_3)_2Pb$, xH_2O dosage
1,66	5,20PbO, $(NO_3)_2Pb$, $1,6H_2O$ dosage
1,66	5,04PbO, $(NO_3)_2Pb$, $1,5H_2O$ pyrolyse

Un troisième point singulier apparaît sur la courbe des résistances (courbe i_1 point J). Son abscisse est pratiquement fixe (0,24 mol. $(NO_3)_2Pb$ pour 2 mol. de soude). Il correspond à un rapport PbO/Na_2O de 1/3 en mol. En réalité cette cassure très obtuse indique la saturation de la solution de soude en sel 5/1. A partir de ce moment, en effet, le sel pentabasique précipite. Nous l'avons vérifié en arrêtant l'addition de nitrate de plomb à 0,24 mol. pour 2 de soude, puis en neutralisant l'alcali en excès. On obtient une courbe de neutralisation normale et l'abscisse de la cassure indique qu'il a été consommé une quantité de soude telle que seul le composé 5/1 a pu se former (avec, en réalité, une très faible quantité d'hydroxyde), soit 0,40 mol. au lieu de 0,48 pour le cas où le corps formé aurait été de l'hydroxyde. Cette formation de sel pentabasique dans un milieu riche en soude peut être considérée comme une preuve secondaire de la réaction (I).

On voit par cet exemple, la prudence avec laquelle les anomalies des courbes considérées doivent être interprétées, même si elles ont les caractères requis pour déceler un composé défini : fixité, rapport simple. Ici il était facile de conclure — à tort — à l'intervention d'un plombite $PbO, 3Na_2O$.

En solution M/10 et en opérant rapidement, on obtient une courbe à deux branches dont le point singulier correspond sensiblement au composé 5/1 (fig. 14, courbe i_2). En travaillant lentement, c'est l'hydroxyde qui se manifeste. Il se transforme par la suite en sel pentabasique (courbe i_3). Au delà, la courbe ne présente plus d'accident. Le 5/1 ne semble pas se transformer, ou alors sa transformation est très lente.

En résumé il existe deux réactions, équilibrées entre l'hydroxyde de plomb et le nitrate de sodium, le sel pentabasique et le nitrate de sodium d'une part, le sel dibasique et la soude de l'autre.

C'est le sel $5PbO\ (NO_3)_2Pb$ qui apparaît le plus fréquemment parfois comme monohydrate stable.

Puis c'est le 2/1 quoique sa formation paraisse lente. Enfin le 1/1 n'apparaît qu'en solution relativement concentrée.

L'hydroxyde s'obtient difficilement en raison de la réaction réversible signalée plus haut. Un grand excès de soude est nécessaire dans la plupart des cas. Nous n'avons jamais identifié de plombite au cours de nos expériences.

Dosage du nitrate. — Pour éviter les méthodes de dosage courantes de NO_3, qui sont toutes fastidieuses et peu précises, nous avons mis au point un dosage volumétrique applicable au nitrate de plomb et à tous ses sels basiques. En voici le principe dans le cas général :

Un volume connu d'acide nitrique titré est ajouté au nitrate basique, de façon que l'excès de cet acide soit faible après dissolution. Après dilution de 10 fois environ, le plomb est précipité par une solution saturée de sulfate neutre de sodium. L'opération se fait à 70° environ. On laisse refroidir; le solide se dépose bien. On filtre et lave trois ou quatre fois avec peu d'eau, puis avec un peu d'alcool. On calcine. Le plomb se déduit du résultat ainsi que l'acide nitrique correspondant au nitrate.

Le filtrat est additionné d'un excès connu de soude titrée. A l'aide d'une microburette on dose en retour par l'acide sulfurique. Après virage à la phtaléine on ajoute deux gouttes de réactif de Tichereau et on note le nouveau virage (la phtaléine sert d' « avertisseur »). Il arrive parfois qu'il précipite encore un peu de sulfate de plomb à ce moment (si l'on n'a pas assez laissé refroidir au début). Il ne s'agit que rarement de quantités pondérables. Si elles le sont on filtre et ajoute le résidu au premier précipité.

Par ce dosage en retour, on détermine la quantité d'acide nitrique restée libre après transformation du sel basique en sel neutre, donc la quantité consommée pour opérer cette transformation. On connaît aussi la quantité de NO_3H correspondant au plomb total. Le rapport de ces deux quantités est égal au rapport $PbO/PbO + (NO_3)_2Pb$. On en déduit immédiatement la composition du sel basique.

Dans cette méthode, le dosage du nitrate est relatif. Une erreur sur la détermination du plomb entraîne une erreur dans la détermination de l'acide nitrique, et, partant, dans la formule du sel basique. Mais pour avoir une marge de sécurité, deux dosages de plomb au moins sont faits dans chaque cas, en général par des méthodes différentes.

On peut objecter que l'élimination du plomb n'est pas nécessaire, qu'il suffit de neutraliser l'excès d'acide nitrique par la soude. Mais

alors les virages deviennent imprécis par suite de la précipitation du plomb par les alcalis.

Voici à titre d'exemple quelques essais réalisés en variant les méthodes (5 cm³ d'une solution $(NO_3)_2Pb$ M).

Dosage de Pb	Facteur	Dosage de NO_3	Facteur
SO_4Pb	0,996	Acidimétrique	0,997
Chromate	0,997	Nitron	1,000

Les quatre méthodes donnent des résultats concordants avec un écart maximum de 4/1 000.

CHAPITRE VI

ESSAI DE SYSTÉMATIQUE DES COMBINAISONS BASIQUES. REMARQUES PRÉLIMINAIRES

L'ensemble de nos observations et la différenciation des cas rencontrés nous permettent de dégager certaines remarques sur la formation des sels basiques, leur stabilité en milieu aqueux, leur nature et leur classification.

1° Lorsque le sel basique commence à précipiter, le *p*H de la solution formée par mélange du sel correspondant et de la soude atteint une valeur variable d'un cas à un autre.

Le cation a une action déterminante sur cette variation. On s'en rend compte par le tableau ci-dessous :

Cation	*p*H de début de précipitation
Mg	10,5
Mn	8
Fe	8
Co	7,5
Ni	7
Cu	5,5
Zn	5,2
Pb	5,8

Remarque. — Le *p*H de début de précipitation généralement admis pour le fer II est 5,5. On obtient une valeur d'autant plus voisine de 8 que l'on arrive à éliminer plus parfaitement l'influence de l'oxygène.

Le *p*H de début de précipitation, que nous appellerons *p*H critique s'échelonne entre 5,2 (zinc) et 10,5 (magnésium).

Le sel basique est dédoublé par l'eau, en donnant l'hydroxyde et le sel simple, avec une facilité variable; la stabilité à l'eau est d'autant plus grande que le *p*H critique est plus bas.

2° Une dissimulation des ions OH^- est très compatible avec le fait que le *p*H critique s'abaisse parfois au-dessous de 7.

Un sel basique est — à notre avis — une combinaison complexe, qui, en présence d'eau, se met en équilibre avec ses constituants : sel simple et hydroxyde.

Cet équilibre est plus ou moins en faveur de la dissociation, suivant la nature de l'élément métallique. Il se répercute sur le *p*H critique, qui permet alors de le repérer. Le sulfate hémibasique de manganèse II est ainsi détruit par l'eau d'une manière pratiquement complète à 20°, alors que le sulfate tribasique de cuivre II subsiste intact même à 100° (*p*H critiques respectifs 8 et 5,5).

De là l'amplitude, relativement grande, de la variation du *p*H critique, nonobstant les différences de solubilité.

Werner déjà (46), puis Binder (1), 30 ans après, ont envisagé cette éventualité; elle nous paraît maintenant comme indiscutable.

Remarque. — Il serait tentant de considérer les sels basiques de Zn, Ni et Co comme des composés tribasiques plus ou moins évolués au sein de l'eau, ce qui permettrait de conserver à ces métaux la coordinence 6, dans une formule complexe.

Les résultats acquis au cours de nos expériences ne nous ont pas permis d'envisager cette éventualité et sont en contradiction avec certaines conclusions de Mailhe (dosages) (47) dont Werner (46) s'est servi pour établir ses formules.

3° Les sels basiques réagissent tous avec la soude. La réaction conduit à l'hydroxyde directement (cas général) ou par l'intermédiaire de composés plus basiques (plomb); corrélativement l'anion du sel est libéré. Elle est d'une facilité très variable d'un sel basique à un autre. Le sulfate tribasique de cuivre se transforme rapidement, alors que le sulfate tétrabasique de nickel ne réagit que très lentement.

L'action de la soude nous semble liée à une différence de solubilité entre le sel basique et l'hydroxyde; ce dernier est en général plus soluble. Plus le rapport des solubilités est voisin de 1, plus l'action de la soude est rapide.

4° L'action de l'eau et celle de la soude sont de nature très différente : dédoublement ou échange d'anions. Elles ne semblent pas dépendantes. Tel sel, très fragile à l'eau, subsiste en présence de soude; le sulfate hémibasique de manganèse en est un exemple particulièrement net.

La facilité de préparation d'un sel basique dépend essentiellement de sa stabilité à l'eau. On peut en effet s'affranchir de l'action de la soude en opérant dans un milieu de forte concentration en sel simple. Il est alors indiqué d'ajouter la soude au sel et non l'inverse.

5° Quelques-unes de nos observations, en particulier les fortes propriétés basiques, de certains hydroxydes fraîchement précipités, conduisent à admettre l'existence de deux formes d'hydroxyde, l'une complexe (polynucléaire à ion OH^- libre et dérivant directement des sels basiques par remplacement de l'anion), l'autre simple (monomoléculaire). Cette dernière serait moins active et moins soluble que la première.

CHAPITRE VII

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

1) *Mesures.* — Les mesures de résistances se font à l'aide d'un pont de Kohlrausch alimenté en courant alternatif de 50 périodes. Une boîte « Tête de Pont » A. O. I. P. permet de varier le rapport du pont entre 10^{-4} et 10^{4}. Il est en circuit avec une cellule de mesure et une boîte de résistances étalon à 6 décades A. O. I. P. allant de 122 222,1 ohms à 0,1 ohm. L'alimentation utilise un transformateur dont le primaire est relié au secteur par l'intermédiaire d'un montage potentiométrique. La tension utilisée sur le pont est généralement 30 volts. L'appareil de zéro est un amplificateur à trois lampes avec trèfle cathodique à étalement maximum. La précision est la plus grande pour le rapport 1 du pont et pour des valeurs de la résistance à mesurer comprises entre 50 et 5 000 ohms. Pour des résistances liquides et jusqu'à 500 ohms on peut faire des mesures à 1/10 d'ohm près, jusqu'à 5 000 à 1 ohm près. Pour les autres rapports la précision est d'environ moitié.

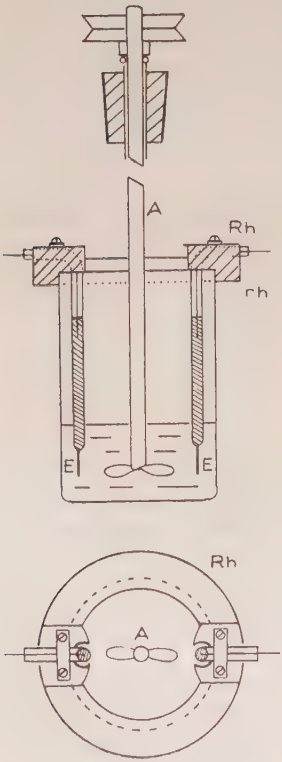

Fig. 15.

La cellule de mesure utilisée est de deux types.

1) Un bécher de 400 cm^3 à bord supérieur coupé suivant une circonférence (fig. 15).

Sur la partie supérieure est posé un disque de rhodoïd (Rh) percé en son centre d'un large orifice circulaire. Dans la partie annulaire sont collés au rhodoïd deux tubes de verre diamétralement opposés portant chacun une électrode de platine (E) de surface 1,5 cm^2 et platinée. Un anneau de rhodoïd (rh) collé sous le disque portant les électrodes forme ainsi un couvercle qui permet de coiffer le bécher et assure au système une rigidité

parfaite. Il suffit de retirer ce couvercle pour nettoyer facilement les électrodes et le bécher. Un agitateur rotatif est actionné pendant toute la durée des expériences. Cette cellule est utilisée pour les mesures ordinaires.

2) Une cellule en forme de ballon à 5 tubulures verticales (fig. 16 et 16 A).

Elle est utilisée pour les mesures en atmosphère inerte. La tubulure axiale laisse passer un agitateur à cloche avec joint de mercure (A). Les tubes portant les électrodes (E) sont fixés dans deux bouchons de caoutchouc dur. Ceux-ci s'adaptent sur deux tubulures périphériques. Le contact électrique est assuré dans chaque tube par du

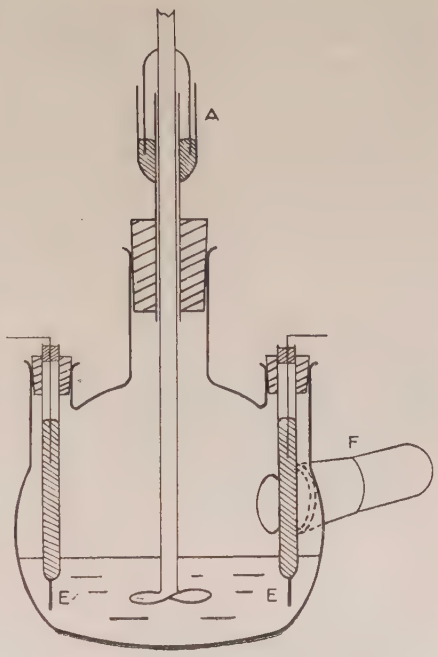

Fig 16.

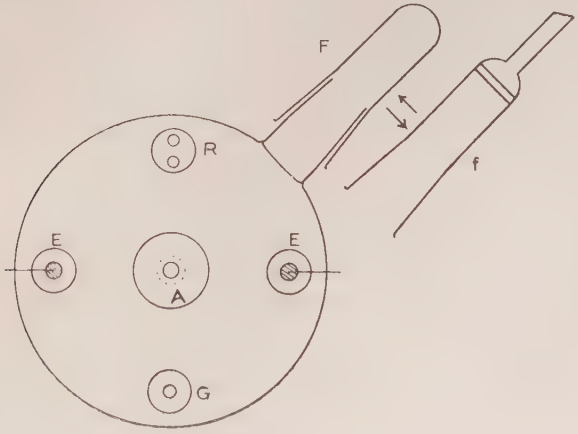

Fig. 16 A.

mercure et les tubes sont fermés. Les deux autres tubulures servent respectivement à amener le gaz inerte, à l'évacuer et à verser le réac-

tif (soude ou sel lourd) (fig. 16 A, G, R). Cette dernière est coiffée d'un bouchon à deux trous. Par l'un passe le tube qui évacue le gaz et par l'autre la pointe de la burette. On évite ainsi toute rentrée d'air. Une sixième tubulure, latérale celle-ci, légèrement inclinée sur l'horizontale porte à son extrémité un rodage normalisé sur lequel s'adapte soit un tube rodé et fermé à une extrémité, soit un filtre de verre fritté, lui aussi muni d'un rodage. Ce dispositif permet la filtration à l'abri de l'air. Quand la précipitation est terminée, on retire l'agitateur avec son bouchon, sans interrompre le courant gazeux et on bouche la tubulure centrale ainsi dégagée ; puis on incline le ballon après y avoir adapté le filtre à verre fritté. Le tout est placé sur une fiole à vide.

Dans des cas exceptionnels nous employons des cellules très petites (bécher de 100) avec des électrodes de 4 mm^2 de surface. Les mesures absolues se font dans un vase à électrodes parfaitement rigides, spécialement construit pour cet usage.

Le vase à réaction est maintenu dans un thermostat à eau d'un modèle courant. Chauffée par effet Joule, la masse d'eau (40 litres) est brassée par un agitateur rotatif. Le circuit de chauffe, commandé par un relai basculant à mercure (type relai Imphy) est actionné par un régulateur à mercure-toluène. Sauf mention spéciale, toutes les mesures se font à $20^0 \pm 0{,}1$. Par les grandes chaleurs, un réfrigérant à circulation d'eau permet de maintenir la température à 20°.

Les expériences se font d'après le schéma suivant :

Les solutions employées — soude et sel lourd — se correspondent molécule à molécule. Nous partons en général de 10 cm^3 de solution de sel ou 20 cm^3 de solution de soude étendus à 200 cm^3 par de l'eau. Voici les raisons de ce mode opératoire :

Les courbes conductimétriques ne sont constituées de branches rectilignes que si la dilution ne varie pas. En pratique, il suffit que la concentration du réactif ajouté soit suffisamment grande par rapport à celle du milieu réactionnel : les graphiques sont peu déformés si le rapport des dilutions est 1/10 ou 1/20 (voir Byé (23)).

D'autre part l'expérience a montré que les dimensions d'électrodes et l'écartement adoptés sont ceux qui donnent les meilleurs résultats, ce qui nécessite un volume de liquide suffisant. La précision des lectures étant maxima entre 50 et 5 000 ohms, le domaine optimum de concentrations se trouve imposé.

Enfin les phénomènes sont plus nets en solution diluée et l'adsorption est plus faible.

Il est donc convenu que la dilution de la solution dans la cellule de mesure est 20 fois plus grande dans le cas de solutions salines, 10 fois plus grande dans le cas de solutions de soude que pour la solution de départ. Pour la commodité du langage, nous désignons les solutions par leurs concentrations initiales. Une expérience faite en solution M par exemple correspond à l'addition de x cm^3 de soude M à 10 cm^3

de solution saline M diluée 20 fois. Les deux séries d'expériences (courbe directe et courbe inverse) permettent d'atteindre aisément les domaines où la concentration relative de la soude ou du sel est très grande.

Les additions de réactif se font par 1 ou 0,5 cm^3 (parfois moins au voisinage des points singuliers). On porte la résistance en ordonnée. Le rapport mol. NaOH/1 mol. de sel ou mol. de sel/2 mol. NaOH est porté en abscisse. Les lectures sont faites immédiatement après addition de réactif, mais on s'assure que la résistance reste fixe. Dans le cas contraire on attend que la résistance se stabilise et, éventuellement, on suit son évolution.

II) *Dosages.* — Ils portent sur les produits précipités et parfois sur les solutions-mères. On opère dans le domaine où le produit formé est le plus stable, souvent au voisinage des points singuliers. Dans la majorité des cas le précipité est colloïdal. On le filtre sur papier ordinaire ou sur verre fritté sous pression réduite. Pour les précipités qui se déposent mal on emploie une supercentrifugeuse Sharpless (40 000 t./min.). Le lavage est toujours très poussé sauf dans le cas où le sel basique est instable à l'eau.

Les produits employés sont tous étiquetés « pour analyses » soit R. P., soit F. B. Dans le cas où un tel produit pour analyses n'existe pas dans le commerce (nitrate de plomb) le corps le plus pur est recristallisé deux fois. Chaque solution saline utilisée est contrôlée par dosage de l'anion et du cation. La soude est préparée à partir d'une solution très concentrée et décantée. Elle titre alors moins de 0,5 o/o de carbonate. Une burette automatique protégée de l'atmosphère ambiante par des pièges à chaux sodée permet de la manipuler sans altération. Quatre ou cinq solutions sont utilisées pour chaque sel (sulfates presque toujours). Leur concentration est 1/20, 1/10, 1/2, 1 ou 2 mol. g./litre. Elles sont désignées respectivement par : solutions M/20, M/10, M/2, M et 2M.

Cas des cations spontanément oxydables. — Les expériences se font en atmosphère d'hydrogène et plus généralement d'azote. Celui-ci provient d'une bombe et passe à 500° sur une colonne de cuivre réduit et très finement divisé (procédé de Meyer et Ronge (26)). L'oxygène est éliminé quantitativement et la séparation — très nette — entre la couche oxydée et la couche réduite progresse régulièrement. Le cuivre est régénéré dès que les 2/3 de la colonne sont oxydés. A la suite deux barboteurs à pyrogallol fonctionnent comme sécurité et indicateurs de débit. Les solutions sont préparées avec de l'eau bouillie refroidie en atmosphère d'azote.

Avant d'introduire le liquide dans le ballon, on sature les électrodes d'hydrogène et on purge le récipient. Après précipitation, on lave par décantations successives et élimination du liquide surnageant par

aspiration. On lave encore plusieurs fois sur filtre. La figure 17 représente les diverses opérations successives (A, addition de réactif; B, élimination d'eau-mère; C, filtration). Le séchage se fait dans le tube de filtration sur lequel on adapte un tube effilé, en plaçant

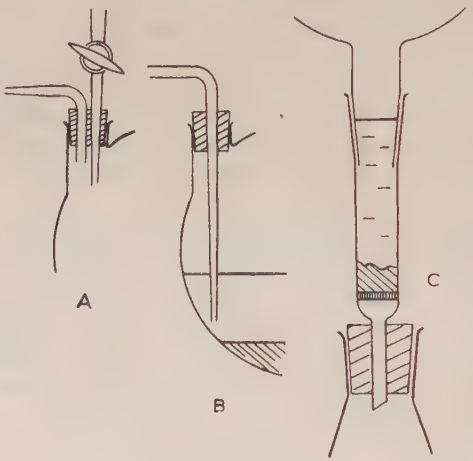

Fig. 17.

l'ensemble dans un four transparent (enroulement de nichrome sur un tube pyrex) maintenu à 5° près à une température comprise entre 20° et 250°.

Puis le précipité est broyé avec un agitateur de verre dans le tube de filtration sous courant d'azote. Le tube peut être adapté sur un pèse-filtre rempli d'hydrogène par une tubulure inférieure. Entre les deux une toile de platine sert de tamis. Le précipité peut alors être conservé en atmosphère de gaz inerte.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail est une contribution à l'étude de la précipitation de divers cations par la soude. Il en saisit les modalités et les différents stades, distingue plusieurs espèces, suivant le comportement des métaux examinés et établit une classification.

La méthode pilote d'investigation est la conductimétrie. De nombreux recoupements — qui prennent souvent une importance dominante — nous ont permis de nous entourer de toutes les garanties requises et d'augmenter la sûreté de nos conclusions.

Nous avons ainsi rencontré les différents types suivants :

I) Absence de sel basique. C'est le cas le plus simple. Seul l'hydroxyde précipite dans les conditions réalisées. La cassure de la courbe des résistances est toujours au point théorique. C'est le cas pour le *magnésium*.

II) Un sel basique de la forme $2\overset{\circ}{S}O_4M$, $M(OH)_2$ précipite. Il est en équilibre avec ses constituants : sel neutre et hydroxyde, mais cet équilibre lui est très défavorable. En conséquence on ne peut l'obtenir à l'état pur que dans des conditions spéciales. L'hydroxyde est nettement plus soluble que le sel basique : la soude ne décompose ce dernier que lentement. *Manganèse II* et *fer II* en donnent des exemples.

III) Un seul sel basique précipite. Sa stabilité à l'eau est faible, mais plus grande que dans les cas du manganèse et du fer. Sa stabilité vis-à-vis de la soude est remarquable. Ce sel contient quatre molécules d'hydroxyde pour une de sulfate dans le cas du *nickel*, il est pentabasique dans le cas du *cobalt*.

IV) Un seul sel basique précipite. Il est stable à l'eau. La soude, par contre, le décompose facilement en hydroxyde. Le sel basique peut se former aussi bien par précipitation directe que par formation secondaire à partir de l'hydroxyde.

Le cuivre II et *le zinc* appartiennent à ce type. Ils donnent respectivement un sulfate tribasique et un sulfate tétrabasique.

V) Un cas remarquable est présenté par le *plomb II*. Trois nitrates basiques ont été décelés : penta, bi et monobasique, le premier sous deux degrés d'hydratation.

Ces trois sels peuvent apparaître successivement si les conditions expérimentales sont convenables, et dans l'ordre : mono, bi, pentabasique ($5/3H_2O$). Pour cela il faut ajouter la soude à une solution concentrée de nitrate.

Le monohydrate du sel pentabasique est plus stable et moins soluble que l'hydrate à $5/3H_2O$. Il se forme plus difficilement; on peut l'obtenir par « vieillissement » de ce dernier.

L'hydroxyde donne le sel bibasique par action du nitrate de sodium — en passant par le sel pentabasique — avec mise en liberté de soude. Le premier stade (sel pentabasique) est beaucoup plus rapide que le second.

Cette réaction est très remarquable et particulière au plomb. Elle explique la difficulté relative, rencontrée pour obtenir l'hydroxyde à partir du nitrate de plomb et de la soude, quel que soit l'ordre dans lequel les réactifs sont mélangés.

La filiation normale entre les trois nitrates basiques (mono, bi, penta) et l'hydroxyde est réversible, mais jusqu'au sel bibasique seulement.

Le sel monobasique n'apparaît à partir de l'hydroxyde, du sel penta, ou du sel bibasique que par addition de nitrate de plomb en quantité suffisante.

Aucune indication ne permet de déceler la formation de plombite.

Nous aurions désiré étendre cette étude. Un souci de précision nous a obligé à limiter le nombre des éléments métalliques considérés.

Néanmoins, les exemples considérés suffisent pour faire apparaître d'une manière nouvelle la question des sels basiques :

— distinction de plusieurs possibilités suivant la simplicité des réactions rencontrées et le nombre des produits identifiés, avec précisions sur la nature des phénomènes de précipitation et sur les influences qui les déterminent ;

— évolution possible des produits au sein du milieu générateur — hydroxyde ou sel basique — réversible ou non par action des ions OH ou de l'anion du sel simple, ou par dédoublement du sel basique provoqué par l'eau ;

— importance du *p*H sur la nature des produits précipités ;

— analogie de constitution entre les sels basiques et les combinaisons binaires. Ceux-là, comme celles-ci, se présentent comme des complexes plus ou moins solides avec les diverses possibilités entre les parfaites combinaisons doubles et les complexes parfaits.

D'une manière générale, l'addition d'un sel neutre à un excès de soude en solution diluée donne l'hydroxyde.

Quand un sel basique existe, pour le précipiter, il est avantageux d'ajouter la base alcaline au sel lourd et non pas l'inverse, car le sel basique réagit en général avec l'alcali pour donner l'hydroxyde.

Si le sel basique est dédoublé par l'eau, on peut le stabiliser — dans une certaine mesure — en utilisant une solution concentrée du sel lourd.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Binder. — *Thèse Paris*, 1935.
(2) Jolibois et Nicol. — *C. R.*, 1946, **223**, 995.
(3) Hildebrand. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1913, **35**, 847.
(4) Britton. — *J. Chem. Soc. London*, 1925, **127**, 2110.
(5) M. L. Brouty. — *C. R.*, 1944, **218**, 931.
(6) Harned. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 252.
(7) Carrière, Guiter et Portal. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 396 ; 1946, **13**, 99 ; 1947, **14**, 68.
Guiter. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 275.
(8) Mondain Monval et Bloy. — *C. R.*, 1947, **225**, 2, 122.
(9) Olmer et Fouasson. — *C. R.*, 1946, **222**, 1399.
(10) Berton. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 289.
(11) Deschamps. — *Thèse Paris*, 1948.
(12) M. Quintin. — *C. R.*, 1948, **226**, 494 ; 1948, 910.
(13) Byé. — *Bull. Soc. Chim*, 1947, **14**, 198.
(14) Geloso et Deschamps — *C. R.*, 1947, **225**, 742.
(15) Chrétien et Kraft. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 372 et 1399.
(16) Kraft. — *Thèse Strasbourg*, 1938.
(17) L. Walter-Lévy. — *Thèse*, 1936, 88.
(18) L. Walter-Lévy. — *C. R.*, 1936, **202**, 1858.
(19) Geloso. — Pascal : *Traité de Chimie Minérale.*
(20) Gorgeu. — *C. R.*, 1882, **94**, 1425.
(21) Sackur et Fritzmann. — *Z. Elektrochem.*, 1909, **15**, 845.
(22) Hertz. — *Z. Anorg. Chem.*, 1899, **21**, 242.
(23) Byé. — *C. R.*, 1947, **224**, 1284.
(24) Chrétien et Rohmer. — *Ann. de Chimie*, 1943, **18**, 267.
(25) Giré. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 1241.
(26) Meyer et Ronge. — *Ann. Chem.*, 1939, **52**, 637.
(27) Russel et Davies. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 70.
(28) Tananaeff. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **114**, 51.
(29) Jolibois. — *C. R.*, 1919, **169**, 1161.
(30) Chrétien et Heubel. — *C. R.*, 1944, **219**, 363.
(31) De Mende. — *C. R.*, 1948, **226**, 916.
(32) Heubel. — *C. R.*, 1945, **220**, 280.
(33) Spitzer (Méthode de) Treadwell. — *Analyse quantitative*, 138.
(34) Hayek. — *Monatsh.*, 1946, **77**, 58.
(35) Feitknecht. — *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 22 ; 1933, **16**, 428 ; 1933, **16**, 1302.

(36) Rohmer. —*Thèse Paris*, 1939
(37) Pelouze. — *Ann. Chim Phys.*, 1842, **4**, 107.
(38) Ditte. — *C. R.*, 1882, **94**, 1180.
(39) Klinger. — *Ber.*, 1883, **16**, 997.
(40) Löwe. — *J. Prakt. Chem.*, 1866, **98**, 387.
(41) Stromhölm. — *Z. anorg. Chem.*, 1904, **38**, 429.
(42) Vogel. — *Ann.*, 1855, **94**, 97.
(43) Athananesco — *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **13**, 177.
(44) Mailhe. — *C. R.*, 1902, **134**, 233.
(45) Ditte. — *C. R.*, 1882, **94**, 1311.
(46) Werner. — *Ber.*, 1907 **40**, 4441.
(47) Mailhe. — *Ann. Chim. Phys.*, 1902, **27**, 362.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application des ultra-sons à la Chimie

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 novembre 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949. 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1029, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 1088. — 7-1949